

УДК 53.072; 53:004, 688.511.4:621.793/.895, 539.216;
539.22; 538.91Ф405; 548; 620.18

УКПШ

№ держреєстрації 0122U000776

Інв. №

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет (СумДУ)
40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2; тел. (0542) 33 41 08

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи,
д-р фіз.-мат. наук, професор

_____ А.М. Черноус

ЗВІТ
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ
Механізми формування та моделювання структурного стану плівок тугоплавких
сполук з прогнозованими механічними характеристиками

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ
ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ НАНЕСЕНОГО НА
РІЗУЧІЙ ІНСТРУМЕНТ НА ЙОГО СТІЙКІСТЬ
(остаточний)

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

О.А. Гончаров

2023

Рукопис закінчено 21 грудня 2023 р.

Результати роботи розглянуто науковою радою СумДУ, протокол від 28 грудня 2023 р.
№ 13

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР, д-р фіз.-мат. наук, проф.	_____	О.А. Гончаров (вступ, висновки)
	22.12.2023 р.	
Відповідальний виконавець, Пров. наук. співроб., д-р фіз.-мат. наук, проф.	_____	О.В. Хоменко (підрозділ 1)
	22.12.2023 р.	
Виконавці: старш. наук. співроб., канд. фіз.-мат. наук,	_____	А.Ю. Бадалян (підрозділ 7)
	22.12.2023 р.	
Старш. наук. співроб., д-р фіз.-мат. наук, проф.	_____	Г.В. Корніч (підрозділ 2)
	22.12.2023 р.	
Стар. наук. співроб., канд. фіз.-мат. наук,	_____	В.Д. Широкоград (підрозділ 2.2)
	22.12.2023 р.	
Стар. наук. співроб., канд. фіз.-мат. наук,	_____	І.В. Коплик (підрозділ 2.3)
	22.12.2023 р.	
Мол. наук. співроб., аспірант	_____	Д.О. Білоус (підрозділ 6)
	22.12.2023 р.	
Мол. наук. співроб.,	_____	М.В. Найда (підрозділ 3)
	22.12.2023 р.	
Мол. наук. співроб., аспірант	_____	І.С. Колінько (підрозділ 3.1)
	22.12.2023 р.	
Лаборант, студент	_____	Р.Р. Чернущенко (підрозділ 5)
	22.12.2023 р.	
Лаборант, студент	_____	Є.Ю. Негреба (підрозділ 4)
	22.12.2023 р.	

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 101 с., 26 рис., 117 джерел.

НАНОКРИСТАЛІЧНІ ПЛІВКИ, НІТРИДИ ТА БОРИДИ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ, СТРУКТУРА, ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Об'єкт дослідження – процеси формування нанокомпозитних та багат шарових наноструктурних покриттів з комплексом прогнозованих властивостей на основі нітрідів, карбідів та боридів перехідних металів, синтезованих за допомогою модернізованої установки магнетронного типу.

Мета роботи – встановлення основних закономірностей формування складу та структури композитних наноструктурних покриттів з прогнозованими функціональними властивостями, розробка технологічних рекомендацій до практичного застосування захисних покриттів, зокрема для машинобудування та військово-промислового комплексу. Показати залежність між структурою і складом покриттів із нітрідів і боридів перехідних металів та їх фізико-механічними властивостями (твердістю, нанотвердістю, модулем пружності тощо).

Основним результатом, є визначення впливу енергетичних факторів магнетронного розпилення на формування структурно-фазового стану матеріалу покриття. Це дозволить розробити нові підходи до технології отримання захисних покриттів з контрольованими фізико-механічними характеристиками для застосування у різних галузях промисловості, насамперед у машинобудуванні – галузі яка включає в себе і виробництва військово-промислового комплексу

Новизна підходу полягає в можливості контролювати складові частини потоків енергій іонів, електронів та швидких нейтралів, що бомбардують підкладку під час формування покриття. Зміна енергетичного впливу на підкладку дасть можливість отримувати покриття із прогнозованими фізико-механічними властивостями, які задовольняють умовам тієї чи іншої прикладної задачі.

Моделювання процесу формування досліджуваних покриттів дозволить прогнозувати їх структурний стан та фізико-механічні властивості.

На базі отриманих даних можливо створення нової концепції розробки твердих, а в перспективі, і надтвердих, нанокompозитних систем тугоплавких сполук і формулювання інноваційних пропозицій з перспективою впровадження розробки у виробництво. Запропонована технологія дозволить отримати високоточних інструментів обробки поверхонь та знизити вартість технологічного процесу.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
1 СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ НІТРИДНИХ ТА БОРИДНИХ ПОКРИТТІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ.....	10
1.1 Структура нітридних та боридних покриттів перехідних металів	10
1.2 Структура та властивості плівок тугоплавких сполук.....	12
2 ТЕПЛОВІ ПРОЦЕСИ В БАГАТОШАРОВИХ НАНОКОМПОЗИТНИХ СИСТЕМАХ	25
2.1 Теплові явища в процесі різання	25
2.2 Вплив захисних покриттів на процеси теплоперенесення	29
2.3 Дослідження деформаційних процесів під впливом температури	34
3 ВПЛИВ СТРУКТУРИ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НІТРИДІВ І БОРИДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ	39
4. МЕТОДИ МОДЕЛЮВАННЯ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК.....	43
4.1 Метод Монте-Карло	45
4.2 Молекулярно-динамічне моделювання	48
5 ФІЗИЧНІ ПРОЦЕСИ ФОРМУВАННЯ ТУГОПЛАВКИХ.....	56
6 МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ФОРМУВАННЯ ТУГОПЛАВКИХ	60
СПОЛУК.....	60
7. ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРНИХ, НАПРУЖЕНО-ДЕФОРМАЦІЙНИХ ПОЛІВ НА МЕХАНІЧНІ ТА ФІЗИКО-ТЕХНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БАГАТОШАРОВИХ СИСТЕМ	67
7.1 Дослідження термомеханічних властивостей багатощарових наноккомпозитних плівкових систем	69

7.2. Температурний вплив на процеси формування напружено-деформованих полів.....	74
ВИСНОВКИ	85
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	88

ВСТУП

Вплив параметрів магнетронного розпилення на формування структурного стану та фізико-механічних характеристик плівкових покриттів нітридів та боридів перехідних металів, показано, що для плівок нітридів перехідних металів характерним є формування текстури площиною (111) або (100). Плівкові покриття при таких умовах мали найкращі фізико-механічні характеристики. Отримані енергетичні умови осадження, за яких будуть формуватися наноструктурні покриття із прогнозованими фізико-механічними властивостями.

Залежно від енергії іонів бомбардуючих відбувається формування плівки TiN зі структурою NaCl з переважною орієнтацією (200) або (111). При чому мононітридні плівки мають твердість 36-39 ГПа.

Одним з методів підвищення фізичних властивостей є використання елементів, що не змішуються (Zr, Y). На якість плівок впливали такі фактори: відношення N_2/Ar в реактивній суміші, величина потенціалу зміщення яка подається на підкладку, а також температура наступного відпалу. За найкращих умов, вдалося досягти нанотвердості - 41 GPa та модуля пружності - 319 GPa, за досить високих значень пружного відновлення $w \sim 77\%$ та індексу пластичності $H^3/E^2 = 0,677$. Подібні результати були отримані для багатокomпонентних (3-4 перехідних металу) твердість >40 ГПа, і високоентропійних (5 компонентів) плівок. В останніх, твердість, що спостерігалася, доходила до 44.3 GPa для (TiHfZrVNb)N покриття з текстурою (111).

Аналіз впливу захисних плівкових покриттів на формування температурних та деформаційних полів при обробці металів різанням, показав вплив теплових полів на деформаційні процеси, що виникають у поверхневих шарах ріжучого інструменту в зоні різання. Максимальний ефект на теплове поле різальної твердостопної пластини забезпечує тришарова система «твердостопна пластинка/TiCN/Al₂O₃/TiN». Цей вплив зумовлений, перш за все, унікальними тепловими властивостями проміжного шару Al₂O₃; він має порівняно низьку

температуропровідність, яка до того ж зменшується із підвищенням температури, що приводить до того, що в різальну вставку відводиться менше теплоти. Вплив захисних багат шарових нанокompозитних покриттів на розподіл температурних полів у системі «покриття–інструмент» залежить від режимів оброблення матеріалів та їхніх трибологічних характеристик. На трибологічні властивості покриття і, як наслідок, на процеси теплоутворення в зоні різання істотно впливає структурний стан покриття, який, в свою чергу, залежить від методів та умов осадження.

Плівкові покриття нітридів і боридів перехідних металів належать до матеріалів, відомих як надвисокотемпературна кераміка (УНТС — Ultrahigh temperature ceramics) завдяки високій температурі їх плавлення, яка іноді перевищує 3000 °С, та іншим унікальним властивостям [1–4]. На даний час для синтезу нанокompозитних покриттів на основі нітридів і боридів перехідних металів використовуються методи іонно-плазмового та магнетронного напилення (високочастотне (ВЧ) та постійного струму (ПС)) [5, 6]. При цьому, велика кількість параметрів, які необхідно контролювати, ускладнює процес отримання плівкових наноструктур із заданими фізико-механічними характеристиками.

Аналіз структури та фізико-механічних властивостей вказаних покриттів показав, що для цього класу покриттів мають місце загальні закономірності їх формування в плівковому стані, а саме, присутність структури (волокнистість) і текстури росту. Причому, для карбідних і нітридних покриттів перехідних металів існують два можливих напрямки зростання: $\langle 111 \rangle$ і $\langle 100 \rangle$ [7], тоді як для диборидів перехідних металів — $\langle 0001 \rangle$ [8–10]. Також було з'ясовано, що плівки, які мають стовпчасту структуру та текстуру росту, мають найкращі фізико-механічні характеристики [9, 10].

Структурний стан, розмір зерен, ступінь текстури покриття і, відповідно, механічні характеристики — твердість і модуль пружності залежать від параметрів розпилення і додавання легувальних елементів. Для побудови реалістичної моделі процесу і комп'ютерного моделювання необхідно виявити

загальні закономірності формування плівкових наноструктур, які надалі допоможуть провести моделювання фізичних процесів та механізмів формування, а також створювати плівки із заздалегідь заданими властивостями та підбирати оптимальні параметри напилення.

В останні роки спостерігається значне збільшення кількості публікацій з дослідження високоентропійних плівок [11]; сучасний стан експериментальних та теоретичних досліджень нітридних, боридних та карбідних плівок представлено в низці оглядових статей [11–14]. У роботі [11] розглядається вплив параметрів магнетронного розпилення на мікроструктурні, механічні, електрохімічні та термічні властивості високоентропійних плівок. Робота [12] містить, зокрема, аналіз механізмів, що лежать в основі антикорозійних, антирадіаційних та антидифузійних властивостей поверхні. У [13] автори співвідносять хімічний зв'язок, перекривання орбіталей та електронну структуру з механічними властивостями, питомим опором і високотемпературними властивостями. Огляд структури та властивостей бінарних, тринарних, тернарних карбідів та нітрідів перехідних металів наведено в роботі [14].

1 СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ НІТРИДНИХ ТА БОРИДНИХ ПОКРИТТІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

1.1 Структура нітридних та боридних покриттів перехідних металів

Нітриди та дибориди перехідних металів є членами сімейства матеріалів, відомих як надвисокотемпературна кераміка.

Загальновідомо, що тип хімічного зв'язку є основним у формуванні фізичних властивостей хімічних сполук (рис. 1).

Нітриди перехідних металів з добуваються d -і f -електронними оболонками. характеризуються більш менш широкими областями гомогенності, переважно металевими властивостями, високою електропровідністю, високими температурами плавлення, твердістю. Результатом цього є такий перерозподіл валентних електронів металу і азоту, що призводить до утворення максимальної статистичної ваги атомів, що володіють стійкими конфігураціями локалізованої частини валентних електронів. Для нітридів перехідних металів характерна наявність сильного ковалентного зв'язку між атомами металу, а також переважно металевого зв'язку між атомами металу та азоту, що дозволяє віднести їх до класу ковалентно-металевих нітридів. Діапазон зміни фізичних властивостей усередині цього класу нітридів надзвичайно широкий [1].

При утворенні нітридів перехідних металів передбачається утворення в атомів азоту як s^2p^6 -, і sp^3 - конфігурацій, співвідношення статистичних ваг яких залежить від особливостей партнера по з'єднанню. Принаймні підвищення статистичного ваги d^5 - змін атомів перехідного металу в металевому кристалі має зменшуватися можливість передачі нелокалізованих електронів атомам азоту із заснуванням останніми s^2p^6 - конфігурацій, тобто. зростає статистична вага d^5 - і s^2p^3 -конфігурацій та зменшується статистична вага d^5 - та s^2p^6 -конфігурацій атомів металу та азоту, що входять до складу нітриду.

Зі зменшенням вмісту азоту в межах області гомогенності нітридних фаз перехідних металів твердість знижується. Зменшення відбувається в більшому

темпі, ніж для карбідів, що пояснюється появою у нітридів частки іонного зв'язку, що збільшується зі зниженням вмісту азоту в межах області гомогенності, тобто. зі збільшенням локалізації електронів на зв'язках Me-Me та зі зростанням статистичної ваги s^2p^6 -конфігурацій атомів азоту. Зменшення твердості супроводжується появою та зростанням енергетичного розриву між станами атомів металу та азоту зовні проявляється у зростанні ширини забороненої зони.

Бориди, а особливо їх структурний різновид дибориди – представляють важливий клас неорганічних сполук через унікальне поєднання хімічних та фізичних властивостей [2-4].

Кристалічна структура диборидів перехідних металів IV-VI груп є примітивною гексагональною (тип AlB_2 , просторова група $R\bar{6}/mmm$). В елементарному осередку міститься одна формульна одиниця MB_2 . Структура складається з шарів атомів В у двовимірних графітоподібних кільцях або сітках, які чергуються з гексагонально щільно запакованим М-шарами. Всі дибориди перехідних металів мають металеву провідність.

Поєднання зв'язків (М-М, В-В та М-В) впливає на фізико-механічні властивості матеріалу. Зв'язки В-В та М-В у диборидах контролюють твердість і термічну стабільність. Таким чином, жорсткість є якісним показником міцності зв'язку. Міцність зв'язку М-В у диборидах залежить від ступеня локалізації електронів навколо атомів М. Конфігурація валентних електронів в ізольованих атомах В дорівнює $2s^22p$. У боридах металів зовнішніми електронними конфігураціями є sp^2 та sp^3 , які сприяють міцному ковалентному зв'язку. У диборидах атоми В є акцепторами електронів, а атоми М - донорами електронів. Зміни електронів змінюються залежно від донорних якостей М, що призводить до різноманітності типів і якостей кристалічної структури. Зв'язки М-В мають іонні характеристики в результаті донорно-акцепторних взаємодій, але вони також мають ковалентні характеристики через часткове збудження d -електронів і утворення spd гібридних конфігурацій. Тенденція атомів В до утворення sp^2 та sp^3 гібридів також впливає на властивості. Однак твердість і крихкість нижче, ніж у

відповідних карбідів, тому що структурні комплекси В поєднують sp^3 гібридизацію з нижчими sp^2 (і навіть нижчими s^2p і sp) конфігураціями, тоді як атоми вуглецю в карбідах демонструють тільки sp^3 гібридизацію.

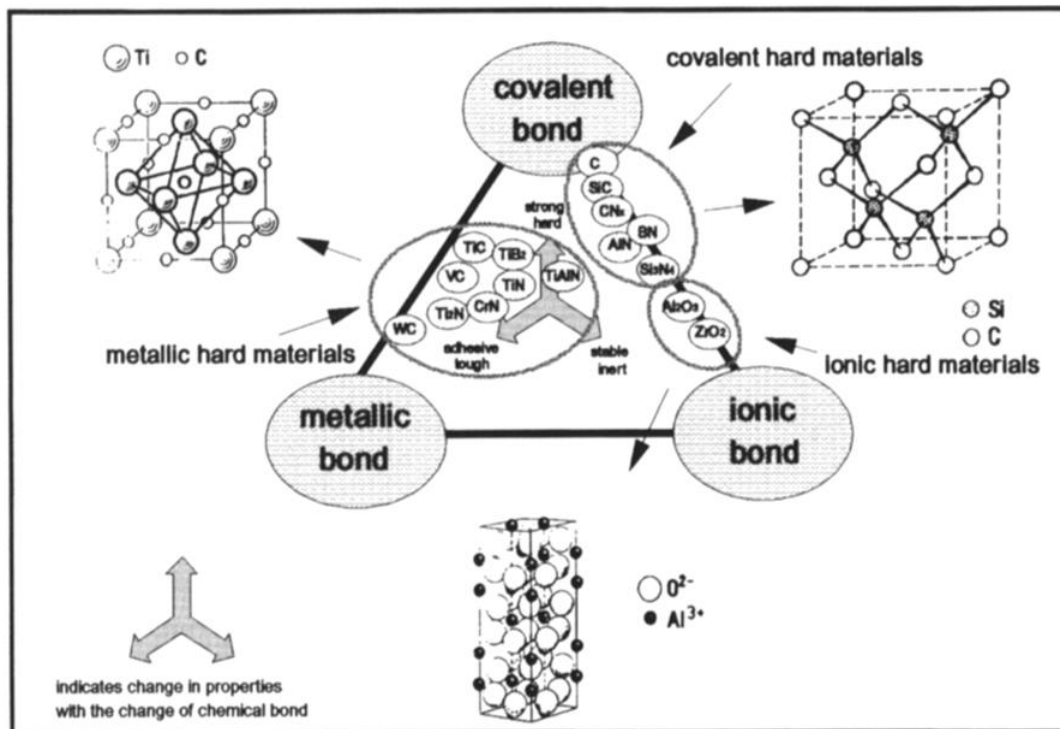


Рисунок 1 – Типи хімічних зв'язків, характерні для відповідних груп надтвердих матеріалів [5, 6]

Однак, наведені вище дані стосуються лише компактного стану зазначених з'єднань. Істотною відмінністю у прояві властивостей даних сполук є їхній плівковий стан. Ця робота присвячена дослідженню закономірностей формування властивостей функціональних покриттів нітридів та диборидів перехідних металів [7].

1.2 Структура та властивості плівок тугоплавких сполук

Аналіз особливостей формування структури та фізико-механічних характеристик нітридних (однокомпонентних, багатокомпонентних та високоентропійних) покриттів перехідних металів показав, що при їх формуванні

мають місце явно виражені закономірності [8-11]. У роботах [8-15] досліджувалося формування плівки TiN зі структурою NaCl з переважною орієнтацією перпендикулярно до площини (100) або (111) (рис. 2).

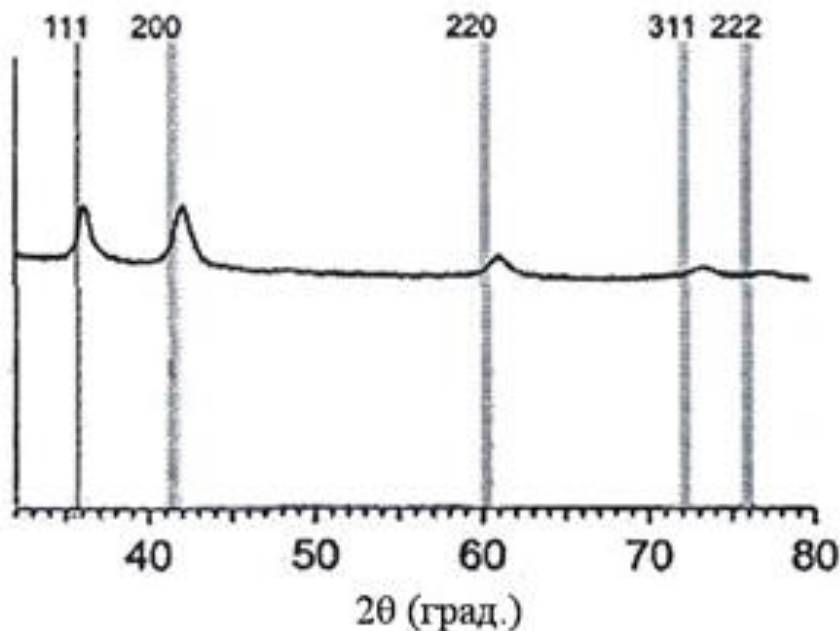


Рисунок 2 – Дифрактограма TiN плівок з текстурами 200 та 111:[15].

Для покращення фізико-механічних та трибологічних властивостей нітридних покриттів використовуються багатокомпонентні системи. Було показано [13-14], що при збільшенні числа перехідних металів основні принципи залишаються незмінними. Зберігаються закономірності формування переважного напрямку зростання в площині (111) або (200), залежно від параметрів розпилення. Для плівок ZrYN характерними є розмір зерна близько 20 нм, надвисока твердість до 47 ГПа, збільшення пластичної пружності до 83% і переважна орієнтація (200). Подальші дослідження також підтвердили, що при додаванні перехідних металів структура плівки і фізичні характеристики залишаються незмінними. У роботах [15-19] були здобуті плівки багатокомпонентних нітридів з використанням Zr, Ti, Si, Hf, V, Nb, Al, Y у різних комбінаціях[15-19]. Було показано, що твердість покриття корелює з розміром

зерна. Так для покриття Zr-Ti-Si-N розмір зерен варіювався в межах 25-85 нм залежно від параметрів розпилювання, а твердість становила 33-37 GPa. У той же час покриття (TiHfZrVNb)N з розміром зерна 50-55 нм мали твердість 44.3 GPa, а покриття Ti-Zr-Al-Y-Nb досягали твердості до 49 GPa з дрібнозернистою структурою 5,0 - 11,5 нм і переважним напрямом зростання $\langle 111 \rangle$.

У роботі [20] авторами розроблено та досліджено новий варіант надтвердих наноструктурних покриттів на основі Ti-Hf-Si-N. При цьому, рентгеноструктурні дослідження показали, що при зміні потенціалу зміщення, що подається на підкладку, в осадженому покритті утворюється одна фаза твердого розчину заміщення (Ti, Hf)N з текстурою зростання переважно площиною (200) або дві фази: (Ti, Hf)N – твердий розчин та α -Si₃N₄ квазіаморфна фаза. Залежно від потенціалу зміщення виявлено зміни розміру нанозерен від 3.9 до 10 nm, що призводило до значної зміни нанотвердості від 37.4 до 48.6±1.2 GPa [19]. Аналогічні результати були отримані в роботі [22, 23] авторів (Shih-Chang Liang, Zue-Chin Chang) для плівок (TiVCrZrHf)N, відбувалось формування стовбчастої структури (рис. 3), з текстурою зростання площиною (111), при цьому нанотвердість досягала 48 GPa при розмірі зерна менше 11 nm.

У випадку боридних покриттів, найбільш повні дослідження щодо формування структури та її впливу на фізико-механічні характеристики були проведені для плівок диборидів титану в роботах [24-31]. При цьому були отримані надстехіометричні плівки TiB_{2.4} методом магнетронного розпилення з сильно вираженою текстурою зростання площиною (0001). Максимальна твердість становила 77 ГПа по Віккерсу, а розмір зерен складав- 70-82 нм (27 Kunc musil). У наступних роботах [23, 24] при потенціалі зсуву -50 В і температурі підкладки 500 °С одержали покриття які мали стовпчасту структуру із середнім розміром колонок ~ 20 nm і найбільш вираженою орієнтацією $\langle 0001 \rangle$. Колонки мають надлишок В і самі складаються з менших стехіометричних підколонок TiB₂ з середнім діаметром 5 nm, розділених тонким, насиченим бором, перехідним шаром товщиною 1-2 моношара. Одержані плівки мали найкращі фізико-

механічні характеристики: нанотвердість 48.5 ± 2.5 GPa та модуль пружності $\sim 400 \pm 30$ GPa. Подібні результати були отримані у роботах [29]. Методом DC-магнетронного розпилення там були здобуті плівки TiB_2 з сильною текстурою (00.1) Твердість всіх покриттів TiB_2 була дуже високою - 50 ГПа при схожому діаметрі колонок приблизно 5нм.

Аналогічно, в роботах Mikula та ін [25- 30] були отримані покриття TiB_2 , які мали (00.1) орієнтацію зерен, що істотно залежало від прикладеного потенціалу зміщення. Твердість покриттів збільшувалася зі зростанням потенціалу зміщення до $H = 73$ GPa, при модулі пружності $E = 580$ GPa (за Віккерсом) і нанотвердістю 48,5 ГПа і модулем пружності близько 400 ГПа. Розмір нанокристалітів змінювався від 2 до 7 нм. Аналогічні результати були отримані у роботах [32-39] для плівок CrB_2 . В одній з перших робіт [28-31] з отримання плівок дибориду хрому методом магнетронного розпилення при потужності генератора 500 Вт, потенціалі зміщення -50-100 В і при температурі керамічної підкладки 200°C вдалося здобути плівки фази CrB_2 з текстурою росту (00.1), які показали дуже високі значення твердості ~ 4100 - 4700 Нк і нанотвердості ~ 42 - 49 ГПа.

Впродовж досліджень в роботах [33-39] методом магнетронного неактивного розпилення (Ar) при потенціалі зміщення – 250 В та температурі підкладки 250 – 300°C були отримані плівки дибориду хрому з колумнарною структурою та переважною орієнтацією росту кристалітів з площиною (0001), що паралельна підкладці, з розміром зерна 15-17 нм, значеннями нанотвердості 43 ГПа і модулем пружності 300 ГПа. При цьому автори зазначали, що плівки були надстехіометричними по бору, де відношення змінювалося в межах 2.1-2.4. В роботі [39] сильно текстуровані плівки CrB_2 , з текстурою росту, нормальною до площини (001), формувалися при температурі підкладки 400°C і мали найвищі значення нанотвердості і модуля пружності 51 ± 2 ГПа і 514 ± 10 ГПа, відповідно.

Дослідження формування плівок дибориду цирконію було проведено у роботах [40-45]. Використовуючи DC-магнетронне розпилення, досліджувалася залежність потужності розпилення (100–400 W) та ефекту температури

розпилення (500–900°C) на формування складу та структури плівок [40]. Було показано, що при всіх режимах розпилення формувалися сильнотекстуровані плівки з нормальною до площини (0001) текстурою зростання. Механічні властивості плівок, оцінені наноіндентуванням, показали, що всі плівки мають твердість вище 45 ГПа, зменшений модуль Юнга в діапазоні 350-400 ГПа та високе пружне відновлення 70% при прикладеному навантаженні 9000 мН. Надалі авторами в роботах [30-31] на підкладці 4H-SiC (0001) при потужності 400 Вт, температурі 900°C і потенціалі зміщення -80 В були отримані епітаксійні плівки дибориду цирконію твердістю від 47 ГПа при кімнатній температурі і аномально високому пружному відновленню 96% у плівках.

В роботах [46-53] проведені дослідження формування структури та фізико-механічних характеристик плівок диборидів перехідних металів (TaB_2 , VB_2 , HfB_2) методами ВЧ та ПС-магнетронному розпиленні. При цьому, не залежно від методу напилення при зміні параметрів були одержані різні морфологічні структури від аморфної до наноструктурованої стовбчатої, з текстурою зростання площиною (00.1). Найкращі фізико-механічні характеристики мали плівки стовбчатої структури з текстурою зростання площиною (00.1). Зміна відношення інтенсивностей дифрактометричних піків вказує на те, що плівки мають різний ступінь текстурованості [46]. За оптимальних умов осадження були отримані нанокристалічні сильнотекстуровані тонкі плівки $HfB_{2.4}$ і $TaB_{2.4}$ з розміром кристаліту близько 20-40 нм, твердістю до 44 ГПа і аномально високим; а саме 88% - TaB_2 ; 87% - HfB_2 пружним відновленням. Зміна конструкції магнетронної системи [47] приводила до того, що відбувались формування нанокристалічних сильнотекстурованих плівок $HfB_{2.4}$ з розміром кристаліту близько 5-7 нм, нанотвердістю до 45 ГПа і аномально високим до 90% - пружним відновленням [47].

Аналіз особливостей формування структури та фізико-механічних характеристик нітридних (однокомпонентних, багатокомпонентних та високоентропійних) покриттів перехідних металів показав, що при їх формуванні

мають місце явно виражені закономірності. Було показано [8], що в залежності від енергії бомбардуючих іонів відбувається формування плівки TiN зі структурою NaCl з переважною орієнтацією перпендикулярно до площини (100) або (111). При цьому нанотвердість становила відповідно ~ 34.6 та ~ 36.1 GPa (рис. 3).

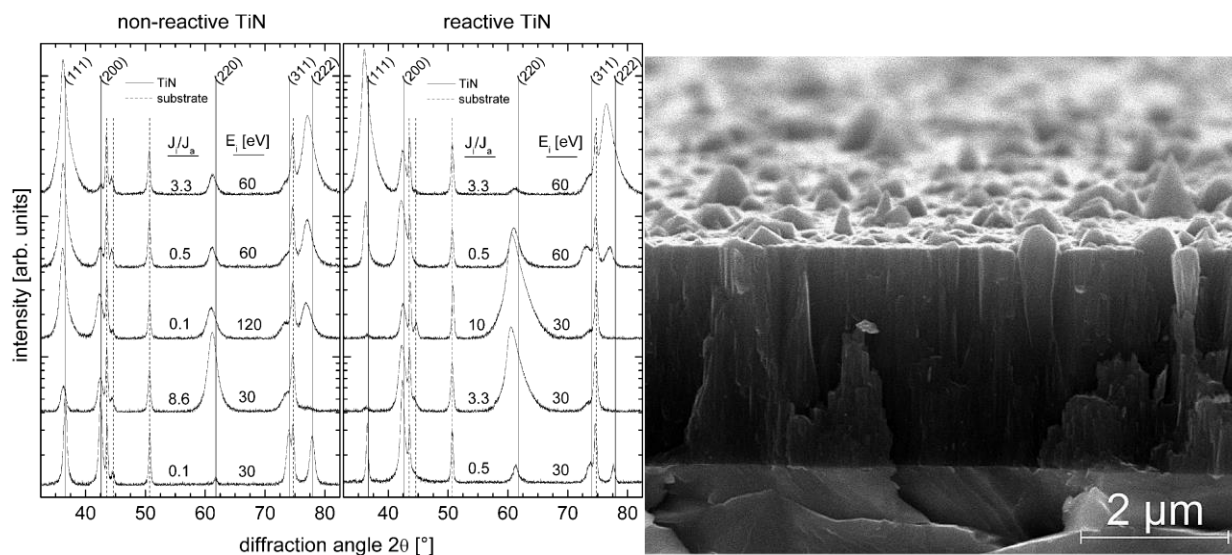


Рисунок 3 – Рентгенограми неактивного та реактивного розпилення TiN залежно від іонного бомбардування (енергії іонів E_i та співвідношення потоку іонів/атомів J_i/J_a), що використовується під час осадження. Поперечні перерізи руйнування SEM неактивно напилених покриттів TiN на молібденовій підкладці, нанесеній з використанням енергії іонів $E_i=30$ eV у поєднанні зі співвідношенням потоків іонів/атомів (a) $J_i/J_a=0,1$ [12].

Плівки мали стовпчасту (колумнарну) структуру з розміром зерен 10 нм, а їх формування не залежало від орієнтації підкладки (рис. 4) [12]. Аналогічні результати були отримані і для інших плівок нітридів перехідних металів [9-12], характерна наявність стовпчастої структури з переважною орієнтацією перпендикулярно до площини (200) або (111), та найкращі фізико-механічні характеристики, максимальна нанотвердість мала місце для плівок CrN і сягала 39 GPa.

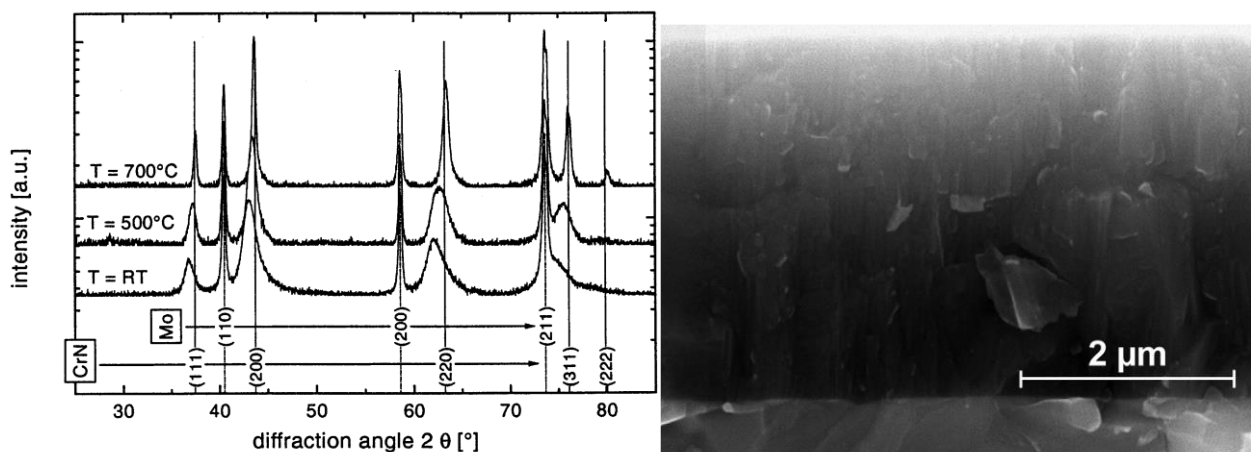


Рисунок 4 – Рентгенограми стехіометричного покриття CrN після нанесення $\check{Z}T_{RT}$ і після відпалу при 500°C і 700°C протягом 1 год (співвідношення швидкості потоку N_2/Ar 1,125; $J_i/J_a=1,25$; $E_i=15$ eV). Поперечний переріз руйнування стехіометричного покриття CrN: $J_i/J_a=0,21$, $E_i=51$ eV [13].

Одним із методів отримання захисних нітридних покриттів з вищими фізико-механічними та трибологічними властивостями. є використання незмішуваних елементів (Zr, Y) [14].

Нанокompозитні покриття Zr-Y-N осідали за допомогою реактивного магнетронного розпилення на постійному струмі, мішені зі сплаву ZrY (80/20) at.%. та ZrY (93/7) at.%. в атмосфері суміші Ar + N_2 діаметр незбалансованої круглої магнетронної системи склав 100 mm. Істотний вплив на зміну структури та фізико-механічних властивостей нітридного Zr-Y-N покриття надають наступні параметри: парціальний тиск азоту p_{N_2} , струм магнетронного розряду I_d , щільність іонного струму підкладки i_s , швидкість потоку газу v_T та хімічний склад мішені магнетрону.

Показано, що залежно від парціального тиску азоту плівки мали орієнтацію ZrN (200) або ZrN (111). При цьому відбувалося формування стовпчастої структури та фізико-механічні характеристики в даному випадку залежали переважно від співвідношення $\text{N}/\text{Zr} + \text{Y}$. Для співвідношення Y(at%) 7.7 спостерігалися найкращі фізико-механічні характеристики, нанотвердість - 41

GPa, модуль пружності - 319 GPa, при досить високі значення пружного відновлення $w \sim 77\%$ і індексу пластичності $H^3/E^2 = 0,677$.

Подальша еволюція синтезу функціональних нітридних покриттів призвела до створення багатокомпонентних (3-4 перехідних металу) та високоентропійних (5 компонентів) плівок перехідних металів. Показано [15], що при синтезі Ti-Zr-Si-N-покриттів відбувається формування текстури росту (Zr, Ti) N (111) з розміром кристалітів 10-12 nm (рис.5).

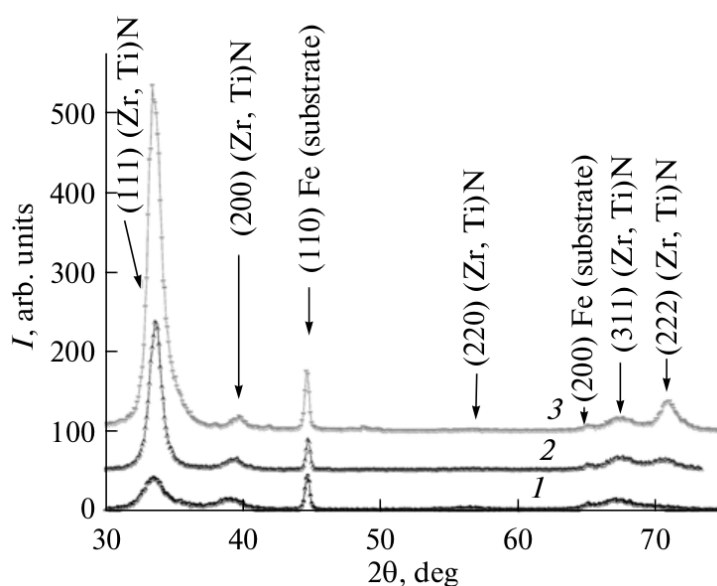


Рисунок 5 – Ділянки рентгенівських дифракційних спектрів плівок (з малим вмістом титану): 1) $U = -100$, $P = 0,3$ Па; 2) $U = -200$ В, $P = 0,7$ Па; та 3) $U = -200$ В, $P = 0,3$ Па [15].

При цьому відзначається збільшення твердості до 40.86 GPa порівняно з однокомпонентними TiN та ZrN. Для підвищення термічної стабільності запропоновано концепцію використання багатокомпонентних (високоентропійних) сполук.

Відповідна тенденція зберігається для багатокомпонентних високоентропійних покриттів (TiHfZrVNb)N (рис. 6) [16-19], відбувається формування текстури (111) в залежності від умов розпилення. Значення твердості

високоентропійних покриттів збільшується до 44.3 GPa, що на наш погляд пов'язано з особливостями електронної структури, що формується при цьому.

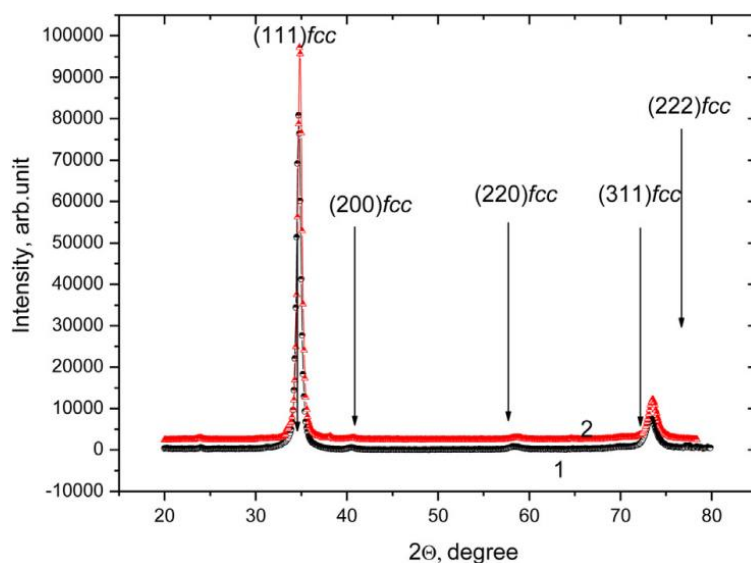


Рисунок 6 – Спектри XRD покриттів, отриманих при $P_N = 0,7$ Па (а) та $U_s = 200$ В (1) до відпалу; (2) після термічного відпалу [19].

У роботі [20] авторами розроблено та досліджено новий варіант надтвердих наноструктурних покриттів на основі Ti–Hf–Si–N, при цьому осаджували плівки із спеченого катоду Ti–Hf–Si за допомогою вакуумно-дугового джерела “Булат – 3Т”, з ВЧ -генератором, при різних тисках азоту та поданих на підкладку потенціалах усунення. Рентгеноструктурні дослідження показали, що при зміні потенціалу зміщення, що подається на підкладку, в обложеному покритті утворюються або одна фаза твердого розчину заміщення (Ti, Hf)N з текстурою росту переважно площиною (200) або дві фази: (Ti, Hf)N – твердий розчин і α -Si₃N₄ квазіаморфна фаза (розмиті піки слабкої інтенсивності присутні на дифракційному спектрі в інтервалі кутів $2\theta = 40-60^\circ$ відносяться до спектру піків α -Si₃N₄ фази. Залежно від потенціалу зміщення, що подається на підкладку, виявлено зміни розміру нанозерен від 3.9 до 10 nm, що призводило до значної зміни нанотвердості від 37.4 до 48.6 ± 1.2 GPa. [19]

Для покращення фізико-механічних та трибологічних властивостей нітридних покриттів використовуються багатокомпонентні системи. Було

показано [14], що при збільшенні числа перехідних металів основні принципи залишаються незмінними. Зберігаються закономірності формування переважного напрямку зростання в площині (111) або (200), залежно від параметрів розпилення. Для плівок ZrYN характерними є розмір зерна близько 20 нм, надвисока твердість до 47 ГПа, збільшення пластичної пружності до 83% і переважна орієнтація (200). Подальші дослідження також підтвердили, що при додаванні перехідних металів структура плівки і фізичні характеристики залишаються незмінними. У роботах [15-17] були здобуті плівки багатокомпонентних нітридів з використанням Zr, Ti, Si, Hf, V, Nb, Al, Y у різних комбінаціях [15-17]. Було показано, що твердість покриття корелює з розміром зерна. Так для покриття Zr-Ti-Si-N розмір зерен варіювався в межах 25-85 нм залежно від параметрів розпилювання, а твердість становила 33-37 GPa. У той же час покриття (TiHfZrVNb)N з розміром зерна 50-55 нм мали твердість 44.3 GPa, а покриття Ti-Zr-Al-Y-Nb досягали твердості до 49 GPa з дрібнозернистою структурою 5,0 - 11,5 нм і переважним напрямом зростання $\langle 111 \rangle$.

У роботі [20] авторами розроблено та досліджено новий варіант надтвердих наноструктурних покриттів на основі Ti-Hf-Si-N. При цьому, рентгеноструктурні дослідження показали, що при зміні потенціалу зміщення, що подається на підкладку, в осадженому покритті утворюється одна фаза твердого розчину заміщення (Ti, Hf)N з текстурою зростання переважно площиною (200) або дві фази: (Ti, Hf)N – твердий розчин та α -Si₃N₄ квазіаморфна фаза. Залежно від потенціалу зміщення виявлено зміни розміру нанозерен від 3.9 до 10 nm, що призводило до значної зміни нанотвердості від 37.4 до 48.6±1.2 GPa [19]. Аналогічні результати були отримані в роботі [22, 23] авторів (Shih-Chang Liang , Zue-Chin Chang) для плівок (TiVCrZrHf)N, відбувалось формування стовбчастої структури (рис. 5), з текстурою зростання площиною (111), при цьому нанотвердість досягала 48 GPa при розмірі зерна менше 11 nm.

У випадку боридних покриттів, найбільш повні дослідження щодо формування структури та її впливу на фізико-механічні характеристики були

проведені для плівок диборидів титану в роботах [24- 31]. При цьому були отримані надстехіометричні плівки $TiB_{2.4}$ методом магнетронного розпилення з сильно вираженою текстурою зростання площиною (0001). Максимальна твердість становила 77 ГПа по Віккерсу, а розмір зерен складав - 70-82 нм (27 Kunc musil). У наступних роботах [23, 24] при потенціалі зсуву -50 В і температурі підкладки 500 °С одержали покриття які мали стовпчасту структуру із середнім розміром колонок ~ 20 nm і найбільш вираженою орієнтацією $\langle 0001 \rangle$. Колонки мають надлишок В і самі складаються з менших стехіометричних підколонок TiB_2 з середнім діаметром 5 nm, розділених тонким, насиченим бором, перехідним шаром товщиною 1-2 моношара. Одержані плівки мали найкращі фізико-механічні характеристики: нанотвердість 48.5 ± 2.5 GPa та модуль пружності $\sim 400 \pm 30$ GPa. Подібні результати були отримані у роботах [29]. Методом DC-магнетронного розпилення там були здобуті плівки TiB_2 з сильною текстурою (00.1) Твердість всіх покриттів TiB_2 була дуже високою - 50 ГПа при схожому діаметрі колонок приблизно 5nm.

Аналогічно, в роботах Mikula та ін [25- 30] були отримані покриття TiB_2 , які мали (00.1) орієнтацію зерен, що істотно залежало від прикладеного потенціалу зміщення. Твердість покриттів збільшувалася зі зростанням потенціалу зміщення до $H = 73$ GPa, при модулі пружності $E = 580$ GPa (за Віккерсом) і нанотвердістю 48,5 ГПа і модулем пружності близько 400 ГПа. Розмір нанокристалітів змінювався від 2 до 7 nm. Аналогічні результати були отримані у роботах [32-39] для плівок CrB_2 . В одній з перших робіт [28 31] з отримання плівок дибориду хрому методом магнетронного розпилення при потужності генератора 500 Вт, потенціалі зміщення -50-100 В і при температурі керамічної підкладки 200°C вдалося здобути плівки фази CrB_2 з текстурою росту (00.1), які показали дуже високі значення твердості $\sim 4100-4700$ Нк і нанотвердості $\sim 42-49$ ГПа.

Впродовж досліджень в роботах [33-39] методом магнетронного неактивного розпилення (Ar) при потенціалі зміщення – 250 В та температурі підкладки 250–300°C були отримані плівки дибориду хрому з колумнарною

структурою та переважною орієнтацією росту кристалітів з площиною (0001), що паралельна підкладці, з розміром зерна 15-17 нм, значеннями нанотвердості 43 ГПа і модулем пружності 300 ГПа. При цьому автори зазначали, що плівки були надстехіометричними по бору, де відношення змінювалося в межах 2.1-2.4. В роботі [39] сильно текстуровані плівки CrB_2 , з текстурою росту, нормальною до площини (001), формувалися при температурі підкладки 400°C і мали найвищі значення нанотвердості і модуля пружності 51 ± 2 ГПа і 514 ± 10 ГПа, відповідно.

Дослідження формування плівок дибориду цирконію було проведено у роботах [40-45]. Використовуючи DC-магнетронне розпилення, досліджувалася залежність потужності розпилення (100–400 W) та ефекту температури розпилення ($500\text{--}900^\circ\text{C}$) на формування складу та структури плівок [40]. Було показано, що при всіх режимах розпилення формувалися сильнотекстуровані плівки з нормальною до площини (0001) текстурою зростання. Механічні властивості плівок, оцінені наноіндентуванням, показали, що всі плівки мають твердість вище 45 ГПа, зменшений модуль Юнга в діапазоні 350-400 ГПа та високе пружне відновлення 70% при прикладеному навантаженні 9000 мН. Надалі авторами в роботах [30-31] на підкладці 4H-SiC (0001) при потужності 400 Вт, температурі 900°C і потенціалі зміщення -80 В були отримані епітаксійні плівки дибориду цирконію твердістю від 47 ГПа при кімнатній температурі і аномально високому пружному відновленню 96% у плівках.

В роботах [46-53] проведені дослідження формування структури та фізико-механічних характеристик плівок диборидів перехідних металів (TaB_2 , VB_2 , HfB_2) методами ВЧ та ПС-магнетронному розпиленні. При цьому, не залежно від методу напилення при зміні параметрів були одержані різні морфологічні структури від аморфної до наноструктурованої стовбчатої, з текстурою зростання площиною (00.1). Найкращі фізико-механічні характеристики мали плівки стовбчатої структури з текстурою зростання площиною (00.1). Зміна відношення інтенсивностей дифрактометричних піків вказує на те, що плівки мають різний ступінь текстурованості [46]. За оптимальних умов осадження були отримані

нанокристалічні сильнотекстуровані тонкі плівки $\text{HfV}_{2.4}$ і $\text{TaV}_{2.4}$ з розміром кристаліту близько 20-40 нм, твердістю до 44 ГПа і аномально високим; а саме 88% - TaV_2 ; 87% - HfV_2 пружним відновленням. Зміна конструкції магнетронної системи[47] приводила до того, що відбувались формування нанокристалічних сильнотекстурованих плівок $\text{HfV}_{2.4}$ з розміром кристаліту близько 5-7 нм, нанотвердістю до 45 ГПа і аномально високим до 90% -пружним відновленням.[47]

2 ТЕПЛОВІ ПРОЦЕСИ В БАГАТОШАРОВИХ НАНОКОМПОЗИТНИХ СИСТЕМАХ ПІД ЧАС РІЗАННЯ

2.1 Теплові явища в процесі різання

Одним з найефективніших напрямів модифікування поверхневих властивостей різальної поверхні інструмента для металооброблення є нанесення наноструктурних, нанокompозитних і шарових покриттів. Водночас, вплив цих об'єктів на розподіл температури на робочих поверхнях різального леза є однією з найважливіших характеристик умов роботи різального інструмента та має істотний вплив на закономірності зношування цих поверхонь.

Дослідженню питання розподілу тепла на передній і задній поверхнях різальних інструментів із нанесеними покриттями присвячено достатньо багато теоретичних і практичних робіт [54-61].

Одним із методів підвищення стійкості різального інструмента є нанесення на його робочі поверхні захисних покриттів. Як показують результати досліджень [62, 62], наноструктуровані плівкові покриття мають фізико-механічні характеристики, значно вищі, ніж аналогічні масивні матеріали [11, 58], що дає змогу використовувати такі покриття для підвищення зносостійкості різальних інструментів [64-66]. При цьому [67, 68] зміна структурного стану покриттів від аморфоподібного до нанокристалічного текстурованого приводить до поліпшення їхніх фізико-механічних властивостей.

Найпопулярнішими в даний час є багатошарові захисні покриття на основі нітриду, карбіду та карбонітриду титану: TiN, TiC, TiCN і TiAlN, а також Al₂O₃, унікальною властивістю якого є пониження теплопровідності з підвищенням температури. Крім того, що покриття поліпшують фізико-механічні властивості поверхонь різального інструмента, вони також впливають на розподіл температури в інструменті під час різання.

Проведений нами огляд результатів сучасних експериментальних і теоретичних робіт, присвячених дослідженню впливу захисних покриттів на

розподіл температури в різальному інструменті, показує, що на даний час немає узгодженості щодо термозахисної функції багатошарових покриттів. Разом з інформацією про відчутне зменшення теплового навантаження в зоні оброблення у різальному інструменті із нанесеним покриттям наявні дослідження, які вказують на відсутність впливу покриття на динаміку поширення теплового потоку в інструменті.

Частина дослідників указує на істотний вплив покриттів у термозахисних процесах, що виникають під час механічного оброблення. Так, у роботах [69, 70] автори спостерігали пониження температури в робочій частині різального інструмента з покриттями TiAlN-П, TiAlN/ α -Al₂O₃-П і TiCN/ α -Al₂O₃-П. Температура понижувалася >150°C для TiAlN-П і TiAlN/ α -Al₂O₃-П та > 80°C для TiCN/ α -Al₂O₃-П. Аналогічний ефект помічено в роботах [71, 72]. В той же час, науковці [73] помітили тільки незначний термозахисний ефект покриття. Результати дослідження [74] вказують на те, що на температуру в зоні різання інструмента, покритого TiAlN+TiN, не впливає нанесене покриття, і вона змінюється тільки залежно від швидкості різання. Частина дослідників пов'язує зменшення теплового потоку, що поширюється вглиб різального інструмента, не з термозахисним чинником багатошарової структури, а зі зміною коефіцієнта тертя покриття, що і приводить до зменшення теплоти, яка переходить усередину інструмента. Такі висновки, представлені у роботах [75, 76], кажуть про те, що термоізолювальний ефект нанесених покриттів зовсім відсутній.

Теплові явища в процесі різання відіграють важливу роль. Вони задають температуру в зоні оброблення, яка впливає на характер утворення стружки, механічні та геометричні характеристики стружки, сили різання та мікроструктуру поверхні. Разом з тим, спостерігається значний вплив температури різання на інтенсивність затуплення інструмента й інтервал часу з високими стійкісними показниками.

Тут ми будемо розглядати різання без використання будь-якої охолоджувальної рідини — сухе різання, яке стає все більш популярним через

турботу про безпеку навколишнього середовища. Крім того, від застосування цього типу різання можна досягти значного економічного ефекту, оскільки охолоджувальні та мастильні матеріали, використовувані для оброблення, складають до 20% виробничих витрат. Однак слід також відзначити, що деякі переваги мастильно-охолоджувальних рідин не будуть доступні для сухого оброблення, і сухе оброблення буде прийнятним лише тоді, коли якість деталі та час оброблення, що досягаються через мокре оброблення, є такими ж або перевищувальні [77].



Рисунок 7 – Основні джерела тепла під час формування стружки при механічному обробленні [78]

У зоні стружкоутворення виділяють три основні зони, в яких в результаті контактної взаємодії та деформацій оброблюваного матеріалу відбувається генерування теплоти (рис. 7) [78]:

– Q_1 (перше джерело виділення теплоти) — це механічна робота, витрачена на пластичну деформацію та руйнування металу в процесі стружко утворення; область генерування цієї теплоти охоплює зону найбільших пластичних деформацій, тобто площину сколювання;

– Q_2 (друге джерело виділення теплоти) — це робота сил тертя на передній поверхні леза/різця; область генерування цієї теплоти — поверхня стружки та передня поверхня різця інструмента, які контактують одна з одною;

– Q_3 (третє джерело теплоти) — це робота сил тертя по задній поверхні леза інструмента; область генерування цієї теплоти — задня поверхня леза різця та відтворювана лезом поверхня різання, які контактують одна з одною.

Оскільки процес різання є зазвичай достатньо тривалим і стійким, то теплота, що безперервно виділяється за час роботи, також безупинно відводиться із зони різання (рис. 8) [79].

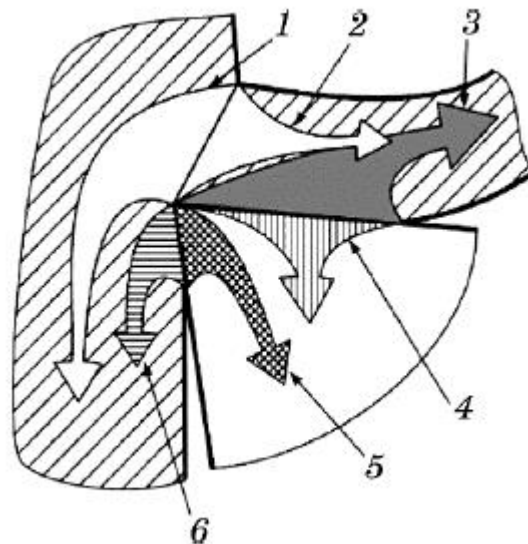


Рисунок 8 – Схеми руху теплових потоків під час різання без охолодження [79]:

1 — частка теплоти деформації q_1 , що йде у заготовку; 2 — частка теплоти деформації q_2 , що йде у стружку; 3 — кількість теплоти q_3 , що виникає в результаті тертя між стружкою та передньою поверхнею інструмента; 4 — підсумковий потік теплоти q_4 , що виникає в результаті теплообміну на площадці контакту прирізцевої сторони стружки з передньою поверхнею інструмента; 5 — підсумковий потік теплоти q_5 , що виникає в результаті теплообміну на площадці контакту поверхні різання із задньою поверхнею інструмента; 6 — кількість теплоти q_6 , що виникає в результаті тертя між заготовкою та задньою поверхнею інструмента.

Частина теплоти Q_1 проникає в метал оброблюваної заготовки та нагріває її. Ця відведена теплота позначається q_1 . Велика частина теплоти Q_1 йде на нагрів стружки та виноситься нею із зони різання. Ця частина теплоти, що відводиться, позначається q_2 . Частина теплоти Q_2 йде на нагрів стружки. Ця частина теплоти позначається q_3 . Частина теплоти Q_2 , що нагріває метал різальної частини різця та поступово поширюється по всьому його об'єму, — q_4 . Частина теплоти Q_3 нагріває метал різальної частини різця. Цей тепловий потік, що відводиться, позначається q_5 . Частина теплоти Q_3 проникає в метал оброблюваної заготовки та нагріває її. Ця відведена теплота позначається q_6 . [80]

2.2 Вплив захисних покриттів на процеси теплоперенесення

Зона контакту характеризується значним тепловиділенням в результаті того, що механічна робота різання переходить в теплову енергію. Поширення теплового потоку представляється рівнянням теплового балансу [80], яке описує рівновагу теплоти, що виділяється в зоні різання, і теплоти, що видаляється з неї за той же проміжок часу. Теплота, що переходить в інструмент, концентруючись у малих об'ємах матеріалу інструменту, приводить до сильного розігріву його поверхні та зниження ріжучих властивостей та зносостійкості інструменту.

Поверхнєве покриття, завдяки своїм властивостям, вносить деякі зміни в розподіл теплоти. Багатошарове покриття забезпечує функції пов'язані із екрануванням або блокуванням теплових потоків від фрикційних джерел тепла інструменту, впливає на характеристики тертя між поверхнями, змінює параметри процесів пластичної деформації тощо [81]. На даний час не існує узгодженості щодо тлумачення процесів термозахисної функції багатошарових покриттів [82-85].

Дослідження теплових процесів [86, 87], що відбуваються в зоні різання, показало теплові профілі та поле температур в різці з ріжучою пластиною без покриття та з тришаровим ($\text{TiCN}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiN}$) покриттям. Аналіз даних (рис. 9 та 10) показує, що зменшення температури різання відбувається за рахунок

зменшення теплового потоку від тертя в зоні різання, що спричиняється меншим коефіцієнтом тертя пари деталь-різець у випадку ріжучої пластини з покриттям. Менший коефіцієнт тертя приводе до зниження зносу різця та збільшення його стійкості.

Результати узгоджуються з дослідженнями [88], де встановлено, що максимальна температура зони різання формується поблизу ріжучої кромки для тришарового покриття TiC / Al₂O₃ / TiN. Встановлено, що міжфазне тертя інструментальної стружки впливає на температурні поля при використанні інструмента з покриттям.

Розрахунки [89] показують, що пластична деформація є домінантним явищем тертя інтегрованим в молекулярно-механічну теорію тертя. Виділено складові цього явища: адгезія (m_a), яка включає зсув мікрозварних з'єднань, утворених контактними нерівностями поверхні під високим тиском і температурою; пластичну деформацію нерівностей (m_d), що викликає потік матеріалу при ковзанні тіла по іншому, що відповідає за статичний коефіцієнт тертя; розпорювальна дія закруглених ріжучих кромки (m_p), що створює канавку за рахунок пластичного потоку, але без видалення матеріалу.

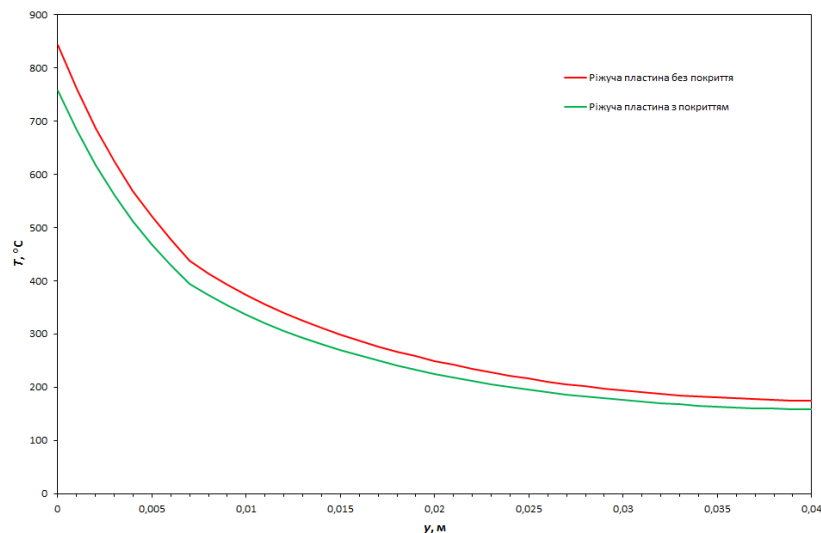


Рисунок 9 – Теплові профілі в різці з ріжучою пластиною без покриття та з покриттям в перерізі, що відповідає $x = 0,037$ м [87].

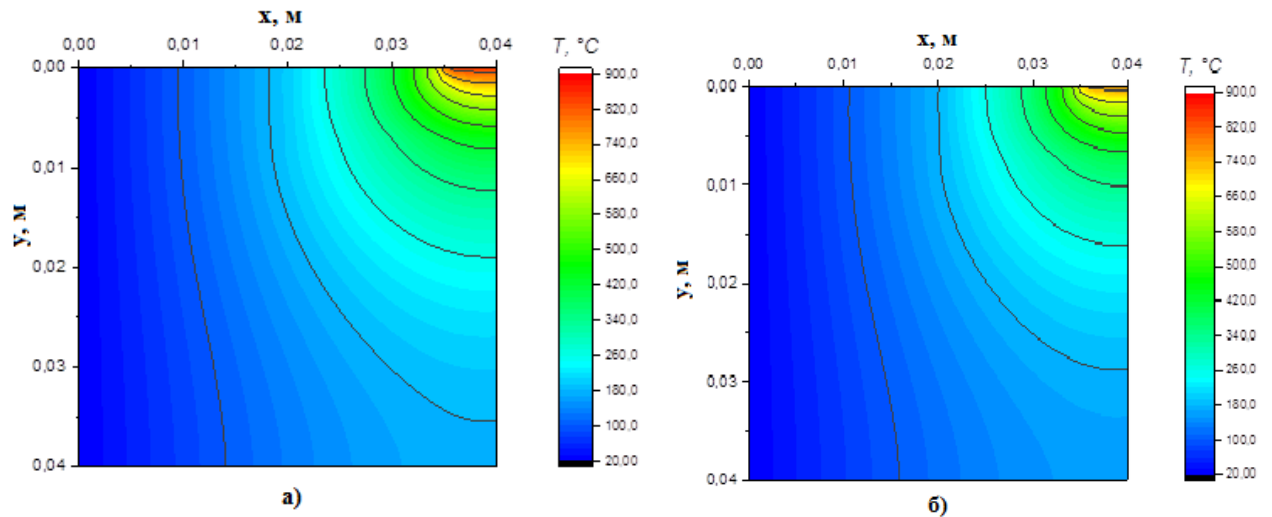


Рисунок 10 – Температурне поле в області різання: а) ріжуча пластина без покриття; б) ріжуча пластина з тришаровим покриттям [87].

На думку авторів [89], генезис тертя базується на трьох встановлених складових коефіцієнта тертя (максимальні значення в дужках): $m_a = 0-0,4(0,51)$, $m_d = 0-0,43(0,75)$ і $m_p = 0-0,4(1,0)$. Відповідно, важливим механізмом тертя є розорювання контактних поверхонь твердими нерівностями і частинками зношування. Однак його участь залежить від умов трибологічного контакту. Наявність покриттів з низьким коефіцієнтом тертя різко зменшує показники тертя.

В роботі [90] досліджено змінне місцеве тертя через відмінності контактної поведінки через наявність мікротекстур. Встановлено, що періодична або аперіодична мікроскопічна ієрархія на текстурованій поверхні інструменту змінює трибологічні характеристики та продуктивність різання металу. Покриття та текстура на твердосплавних штифтах зменшили тертя на 27 % порівняно з гладкими твердосплавними зразками без покриття. [91].

Моделювання процесу поширення тепла у пластинах з багатшаровим покриттям стосується багато наукових праць [60, 61, 92, 93].

Слід виділити чотири основних типи покривних матеріалів. Найпопулярнішими є покриття на основі титану, такі як TiN, TiC, TiCN і TiAlN. Другий тип являє собою керамічні покриття на основі глинозему, такі як Al₂O₃.

Покриття з Al_2O_3 , яке може бути виготовленим лише CVD-методом, має найліпшу хімічну стійкість і твердість у гарячому стані серед усіх твердих покриттів, але має й слабкі адгезію шару та стійкість до термічних ударів через свою високу крихкість. З цієї причини PVD-покриття $TiAlN$ було використано як заміник Al_2O_3 у програмах з перерваним різанням (фрезеруванням). Ще однією унікальною властивістю покриття з Al_2O_3 є пониження теплопровідності з підвищенням температури, що робить його придатним для високошвидкісних (високотемпературних) застосувань.

Власний внесок авторів у дослідження впливу захисних покриттів на процеси поширення тепла в різальному інструменті під час механічного оброблення представлено в роботах [60, 61, 92, 93].

В роботах [92, 93] розроблено математичний модель розподілу температури в різальній пластині із захисним покриттям під час оброблення деталі різанням із використанням чисельних методів за різних крайових умов.

В [60] проведено дослідження процесу зміни теплового стану поверхні металевої пластини з нанесеним на неї багат шаровим покриттям під впливом теплового навантаження на встановлену частину різальної крайки. В статті представлено не тільки теоретичні розрахунки в рамках математичного моделю, який був запропонований, а й проведено стійкісні випробування токарних різців з твердостопними пластинами ромбовидної форми CNMG 190616 марки T15K6 із захисним тришаровим покриттям ($TiCN/\alpha-Al_2O_3/TiN$) і без покриття під час точіння валків. Аналіз одержаних результатів показала найменшу інтенсивність зношування у пластині із покриттям у порівнянні з пластиною без покриття. У першому випадку знос пластини CNMG 190616 з покриттям за 15 хвилин склав 0,22 мм, а без покриття — 0,7 мм. Використовувалася загальноприйнята методика випробувань. Випробування проводилися протягом 15 хвилин роботи різця; при цьому критичний знос інструмента досягав 0,8 мм.

Результати дослідження показали, що захисне покриття малої товщини не виконує роль теплового бар'єра, який істотно зменшує тепловий потік у різальну

пластину. Встановлено, що зменшення температури різання спостерігається за рахунок обмеження теплового потоку від тертя в зоні оброблення, що пояснюється меншим коефіцієнтом тертя пари «деталь–різець» у випадку, коли на різальну пластину нанесено покриття. Коефіцієнт тертя з меншими значеннями надає менший знос різця, що приводить до підвищення його стійкості.

Подальші дослідження температурних явищ у поверхневих шарах різального інструмента було нами представлено в [61]. Динаміку теплового поля в досліджуваній системі моделювали в рамках раніше розробленого математичного моделю за допомогою методу скінченних елементів у поєднанні з чіткою різницевою схемою, що уможливило враховувати різні властивості матеріалу для різних елементів такої технологічної структури. Під час моделювання вважалося, що захисне покриття не змінює коефіцієнт тертя між заготовкою та різальним інструментом.

Досліджувалися декілька структур: інструмент без покриття, з одношаровим покриттям $TiAlN$, двошаровими $TiCN/\alpha-Al_2O_3$ та $TiAlN/\alpha-Al_2O_3$. В якості еталона було використано модель інструмента без покриття. Порівняння результатів, яких було одержано для непокритого інструмента й інструментів з різними покриттями, показало, що розраховані температури в зоні контакту є найнижчими для інструмента без покриття. Встановлено, що вищі температури всередині інструмента більші для інструментів без покриття, ніж для інструментів з покриттями. Проведенням порівняльної аналізи встановлено, що для інструмента із покриттям $TiCN/\alpha-Al_2O_3$ спостерігається найбільша зона високої температури, яка близька до поверхні інструмента. Результати дослідження показали, що покриття з низькою теплопровідністю можна використовувати як теплозахисний екран. Це може призвести до більш високих температур у зоні різання на поверхні інструмента, тоді як температура всередині деталю фрези буде дещо обмеженою. В роботі зроблено висновок про те, що наявність покриття на різальному інструменті зменшує частину теплоти, що передається в інструмент. В [8] зроблено висновок про можливість зменшення теплового навантаження на

різальний інструмент під час переривчастого циклу роботи за допомогою багатошарового покриття, яке буде містити шар з низькою теплопровідністю, наприклад, з Al_2O_3 . Але наявність шару з низькою теплопровідністю неістотно впливає на теплове навантаження інструмента при безперервному оброблянні.

Значний внесок у дослідження термостабілізуючого впливу багатошарових покриттів у різальному інструменті на поширення теплового навантаження під час механічного оброблення деталі було зроблено В. Гжешіком з колегами [54-56, 94-95].

2.3 Дослідження деформаційних процесів під впливом температури

Згідно синергетичній концепції розгляду процесів пластичної деформації [96-101] деформаційні зміни, напруження, густина дефектів ведуть себе не автономно, а самоузгоджено. На феноменологічному рівні така поведінка описується системою диференціальних рівнянь, які містять нелінійні доданки. Розв'язок таких систем ефективно представляється графічно у вигляді фазових портретів.

Модель, яку ми беремо за основу, це поверхнева плівкова структура для зміцнення та підвищення термічної стабільності ріжучого інструменту. Напишемо систему рівнянь для аналізу цієї моделі [101]:

$$\tau_\varepsilon \frac{d\varepsilon}{dt} = -\varepsilon + \sigma; \quad (2.1)$$

$$\tau_\sigma \frac{d\sigma}{dt} = -\sigma + g(T - 1)\varepsilon; \quad (2.2)$$

$$\tau_T \frac{dT}{dt} = (T_e - T) - \sigma\varepsilon. \quad (2.3)$$

Тут введені часи релаксації напружень τ_σ , температури τ_T та деформації τ_ε , температура T_e - температура вдалі від поверхні різання, тобто термостату, стала $g < 1$. Ці рівняння формально впливають із синергетичної системи Лоренца, в якій роль параметра порядку відіграє деформація, спряжене поле зводиться до напруження, а температура є керуючим параметром.

Використаємо метод фазової площини, який дозволяє визначити фазові портрети системи. Точний їх вигляд знаходиться шляхом числового інтегрування рівнянь методом Рунге-Кутта 4-го порядку точності [96-101]. Фактично, система рівнянь (2.1) – (2.3) є безрозмірною, але для зручності введемо масштаб τ_ε для вимірювання часу. Оскільки $\tau_\sigma \ll \tau_\varepsilon, \tau_T$, то в (2.2) можна покласти, $d\sigma/dt = 0$

Введемо безрозмірний час $z = t/\tau_\varepsilon$ і параметр $\tau \equiv \tau_T/\tau_\varepsilon$. Для визначення стійких станів системи з точки зору методу фазової площини необхідно знайти координати особливих точок.

Розглянемо можливі випадки.

1) $\varepsilon = 0$ отримаємо $T = T_e$. Таким чином, перша особлива точка $D(T_e, 0)$.

2) $\varepsilon \neq 0$. отримаємо критичну температуру різання $T_c = 1 + g^{-1}$. В результаті маємо координати другої точки $O(T_c; \sqrt{T_e - T_c})$. Очевидно, що система більше не має особливих точок.

1) Для точки $D(T_e, 0)$ показник Ляпунова має вид:

$$\lambda_D = \frac{1}{2} [g(T_e - 1) - \tau^{-1} - 1] \left\{ 1 \pm \sqrt{1 + 4\tau^{-1} \frac{g(T_e - 1) - 1}{[\tau^{-1} - g(T_e - 1) + 1]^2}} \right\}. \quad (2.4)$$

2) Для точки $O(T_c; \sqrt{T_e - T_c})$

$$\lambda_O = \frac{1}{2\tau} \left[(1 + g\sqrt{T_e - T_c}) \left\{ 1 \pm \sqrt{1 - 8\tau \frac{g(T_e - T_c)}{(1 + g\sqrt{T_e - T_c})^2}} \right\} \right]. \quad (2.5)$$

Аналіз особливих точок показав, що показники Ляпунова можуть набувати лише дійсних значень, тобто точка D може бути лише або вузлом, або сідлом. Визначимо умови, за яких точка D є вузлом, а за яких – сідлом.

Із виразу (2.4) випливає, що:

а) якщо $g(T_e - 1) > 1$ (що аналогічно умові $T_e > 1 + g^{-1}$), то дріб у (2.4) додатний, отже, корінь в (2.4) більше 1, і залежно від того, віднімається або додається корінь у фігурних дужках, знак буде або “+” або “-”. Оскільки знак виразу в квадратних дужках має сталі значення, то показники Ляпунова мають різні знаки. Висновок: точка D при $T_e > 1 + g^{-1}$ є сідлом;

б) якщо $g(T_e - 1) < 1$ (що аналогічно умові $T_e < 1 + g^{-1}$), то корінь в (2.4) менше 1, отже, показники Ляпунова мають однаковий знак. А оскільки при зазначеній умові вираз у фігурних дужках додатний, а вираз у квадратних дужках від’ємний, то показники Ляпунова від’ємні. Висновок: точка D при $T_e < 1 + g^{-1}$ є стійким вузлом.

2) Для точки O показники Ляпунова мають вигляд (2.5). Із співвідношення $\varepsilon = \sqrt{T_e - T_c}$, випливає, що точка реалізується лише при $T_e > 1 + g^{-1}$, оскільки ε – фізична величина, що не може набувати комплексних значень. Визначимо умови, залежно від яких показники Ляпунова набувають або комплексних, або дійсних значень. Знайдемо критичне значення τ_c , при переході через яке в (2.5) з’являється уявна частина

$$\tau_c = \frac{1 + 2g\sqrt{T_e - T_c} + g(T_e - T_c)}{8g(T_e - T_c)}.$$

Розглянемо можливі випадки:

а) при $\tau < \tau_c$ вираз $8\tau^{-1} \frac{g(T_e - T_c)}{(\tau^{-1} + g\tau^{-1}\sqrt{T_e - T_c})^2} < 1$, корінь в (2.5) є дійсним і меншим за

1 (оскільки у підкореновому виразі із 1 віднімають деяке додатне число, менше за 1); після віднімання в квадратних дужках із 1 кореня виходить дійсне додатне

число. Отже, показники Ляпунова дійсні і від’ємні. Висновок: при $\tau < \tau_c$ точка O – стійкий вузол;

б) при $\tau > \tau_c$ вираз $8\tau^{-1} \frac{g(T_e - T_c)}{(\tau^{-1} + g\tau^{-1}\sqrt{T_e - T_c})^2} > 1$, корінь в (2.5) є уявним. Показники

Ляпунова – комплексні з від’ємною дійсною частиною. Висновок: при $\tau > \tau_c$ точка O – стійкий фокус.

Аналіз показників Ляпунова показує, що при значеннях $0 < T_e < T_c$ точка D подає стійкий вузол. Беручи до уваги, що за таких значень T_e особлива точка O не реалізується, робимо висновок – з плином часу система еволюціонує у відповідній точці D стаціонарний тепловий режим згідно з фазовим портретом, наведеним на рис. 11 а. При $T_e > T_c$ отримуємо стійкий фокус O (рис. 11 б).

Аналіз результатів дослідження та наведених математичних співвідношень показує, що фазовий портрет пластичної деформації характеризується наявністю двох особливих точок (див. рис. 11), які розглянуті відповідно для поверхні без покриття та із покриттям. Вхідними параметрами системи були обрані наступні значення: $T_e = 1$ та $T_e = 5$, $g = 0.5$, $\tau = 1$.

Спостерігається еволюція системи у відповідній точці $D(T_e, 0)$ у стаціонарному стані згідно з графіком, що наведений рисунку 7 а. У передкритичній області, де $T_e \leq T_c$ вона дає стійкий вузол. Результати вказують на те, що зростання параметра $\tau = \tau_T/\tau_e$ приводить до закручування траєкторій навколо особливої точки. Таким чином, цей стан відповідає відносно повільній зміні температури та швидкій зміні напружень, що характерно переривчастому режиму обробки різанням. При малих напруженнях або значному їх зниженні пластична деформація розвивається в режимі близькому до повзучості (рис. 7 а). При цьому втрати стійкості не відбуваються.

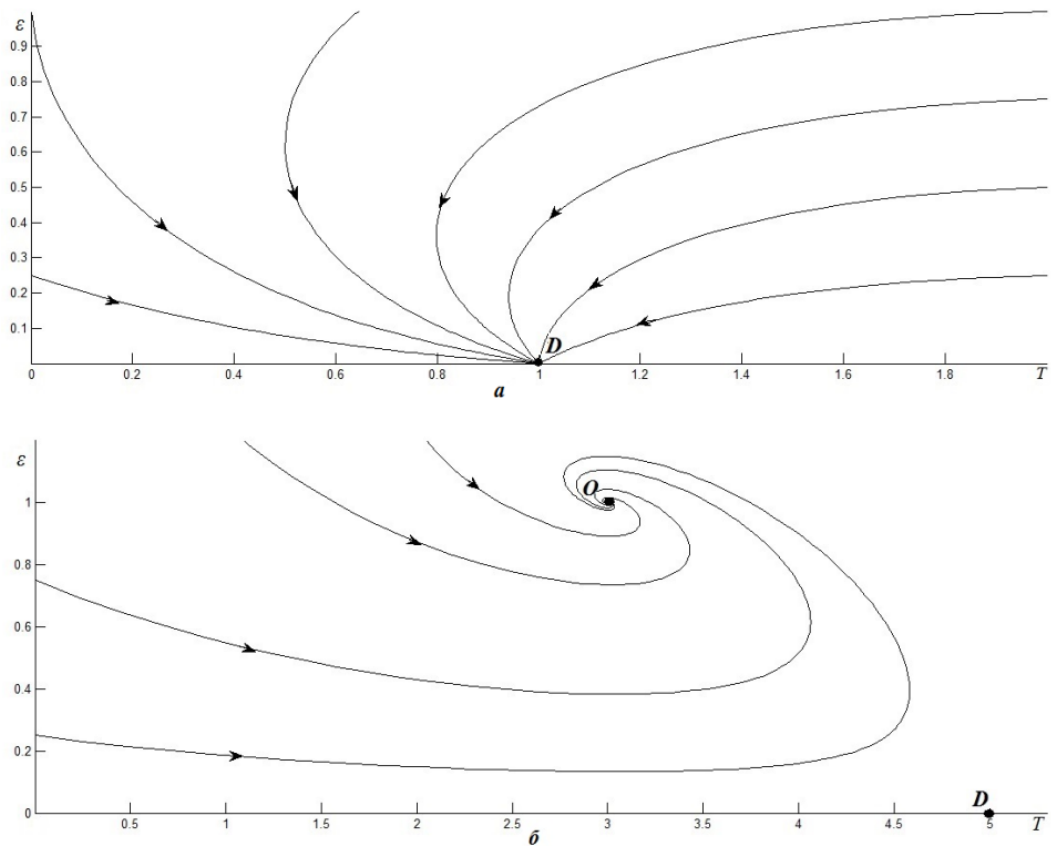


Рисунок 11 – Фазові портрети ($g = 0.5, \tau = 1$): а) $0 < T_e < T_c, T_e = 1$; б) $T_e > T_c, T_e = 5$

З ростом густини дислокацій, що характерно для багатошарового покриття, до значень, при яких їх взаємодія характеризується напруженням, створеним зовнішнім полем, поведінка ансамблю дефектів стає колективною, і принципову роль добувають процеси релаксації напруження [102]. При цьому фазовий портрет має вид (рис. 11 б), що відповідає поверхні із покриттям. При напруженнях, набагато вищих поля взаємодії дислокації, колективні ефекти піддаються зовнішньому впливу, а ансамбль дефектів еволюціонує до кінцевих густин дефектів. [91]

3 ВПЛИВ СТРУКТУРИ НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НІТРИДІВ І БОРИДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ

Дослідження особливостей формування структури та фізико-механічних характеристик нітридних покриттів перехідних металів показали, що при їх формуванні є виражені закономірності. У роботі [15] показано, що залежно від енергії бомбардуючих іонів відбувається формування плівки TiN зі структурою NaCl з переважною орієнтацією нормально до площини (100) або (111) (рис. 12, а).

У роботі [16] розроблено та досліджено новий варіант надтвердих наноструктурних покриттів на основі Ti–Hf–Si–N. Залежно від потенціалу зміщення виявлено зміни розміру нанозерен від 3,9 до 10 нм, що приводило до значної зміни нанотвердості від 37,4 до $48,6 \pm 1,2$ ГПа. Аналогічні результати отримано в роботі [17] для плівок (TiVCrZrHf)N (рис. 12, в), де відбувалось формування стовбчастої структури (рис. 12, г) із текстурою зростання площиною (111). При цьому нанотвердість досягала 48 ГПа з розміром зерна менше 11 нм.

У роботі [18] отримані покриття TiB₂, які мали орієнтацію зерен <00.1> із різним ступенем текстурованості і, відповідно, із різними фізико-механічними характеристиками. Аналогічні результати були отримані [19] для CrB₂ з текстурою росту (00.1), які показали дуже високі значення твердості ~4100–4700 НК і нанотвердості ~42–49 ГПа.

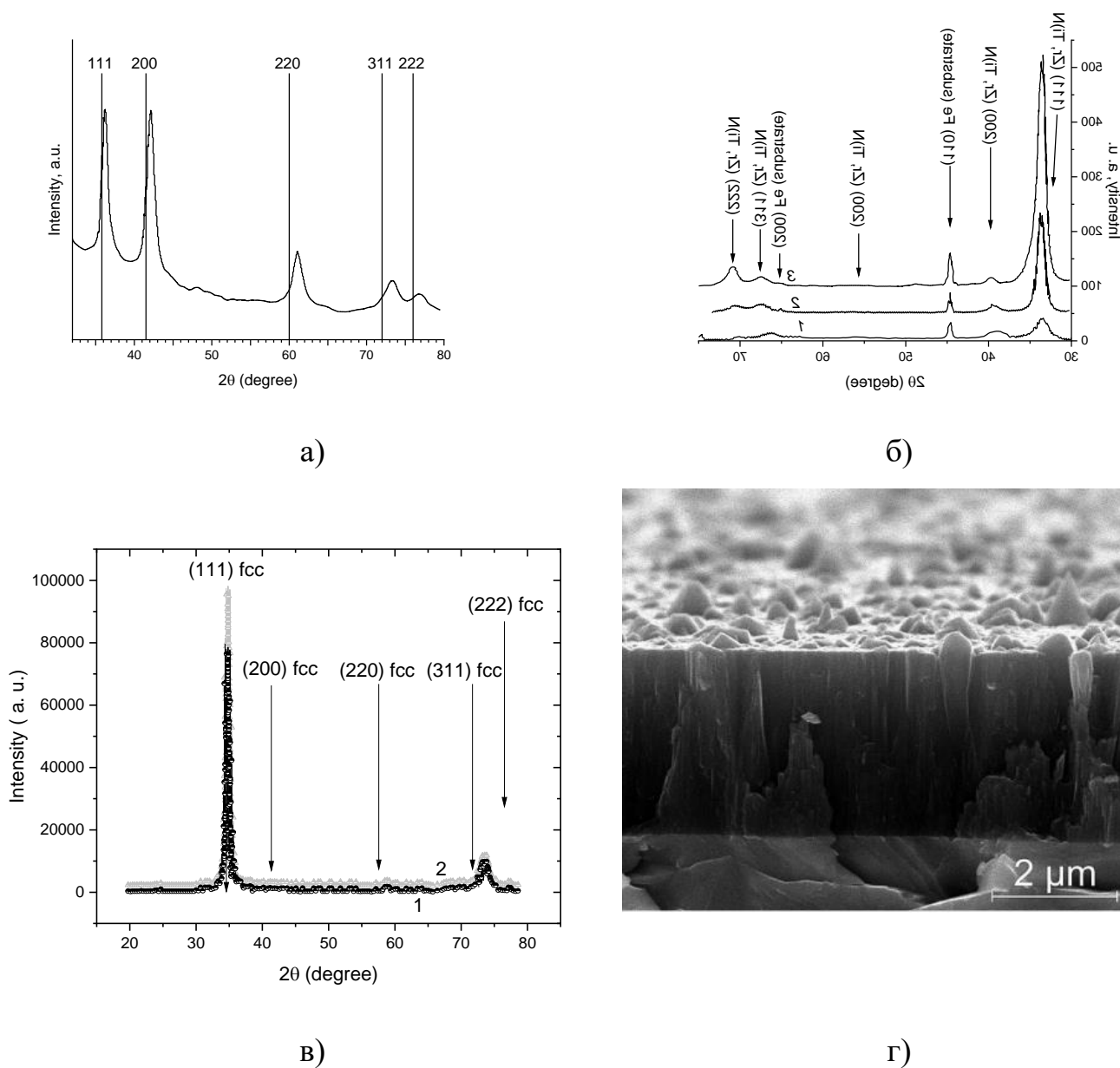
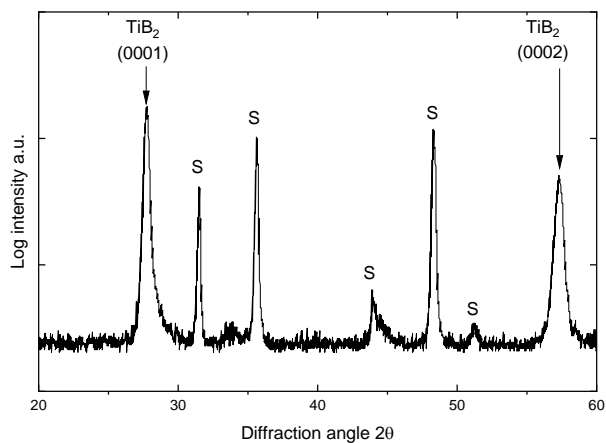
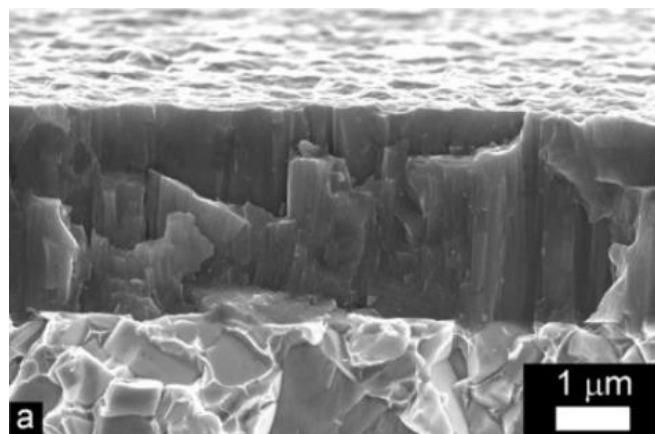


Рисунок 12 – Типові рентгенівські дифракційні спектри плівок із текстурами у напрямках $\langle 100 \rangle$ та $\langle 111 \rangle$: *a* — дифрактограма TiN; *б* — дифрактограма плівки з додаванням перехідного металу (Ti, Z, N); *в* — дифрактограма високоентропійної плівки (TiVCrZrHf)N; *г* — типовий вид зламу плівки (TiVCrZrHf)N



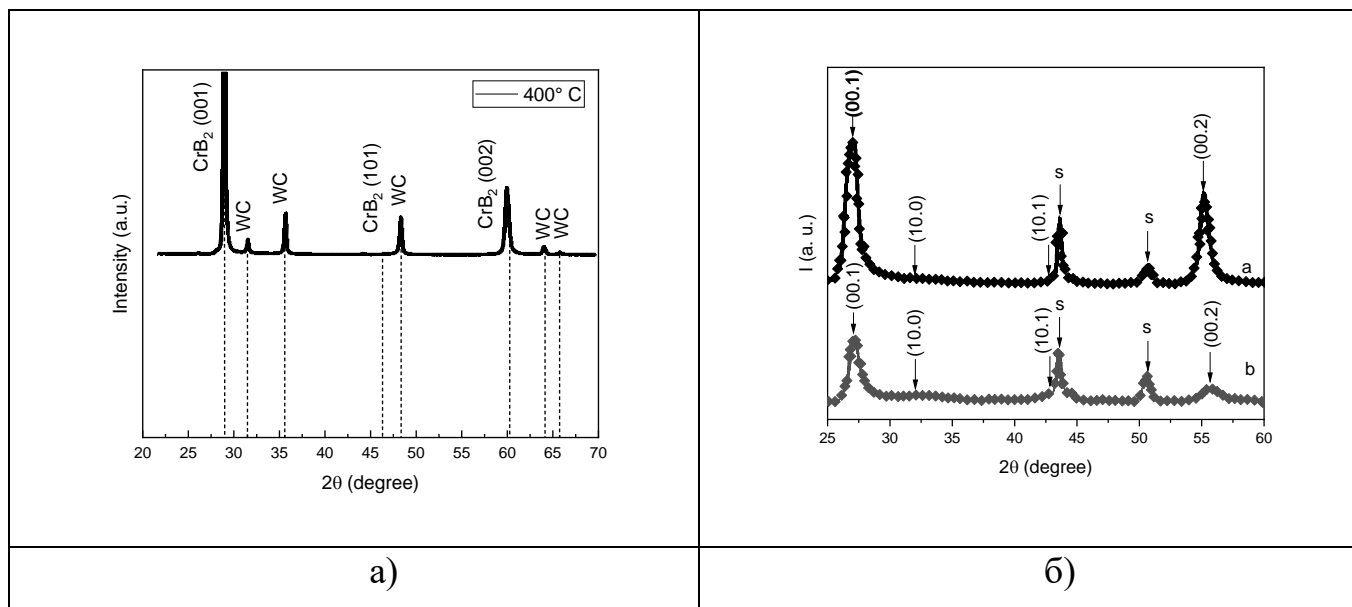
a)



б)

Рисунок 13 – Типові дифрактограми (а) та типовий вид поперечного перерізу зламу (б) для покриттів TiB_2 , одержаних при $V_s = -200$ В (s — сигнал з підкладки)

Впродовж досліджень у роботі [20] були отримані плівки дибориду хрому зі стовпчастою структурою та переважною орієнтацією росту кристалітів із площиною (0001) (рис. 14). При цьому, автори зазначали, що плівки були надстехіометричними по бору, де відношення В : Cr змінювалося в межах 2,1–2,4.



a)

б)

Рисунок 14 – Дифрактограма покриття CrB_2 (а) та плівки дибориду танталу з текстурою зростання (00.1) (б)

Формування плівок дибориду цирконію досліджено у роботах [21–22]. Показано, що при всіх режимах розпилення формувалися сильнотекстуровані плівки з нормальною до площини (0001) текстурою зростання та твердістю від 47 ГПа та аномально високому пружному відновленню 96%.

У роботі [23] досліджено формування структури та фізико-механічних характеристик плівок (TaB_2 , VB_2 , HfB_2), були одержані різні морфологічні структури — від аморфної до наноструктурованої стовбчатої, з текстурою зростання площиною (00.1). За оптимальних умов, плівки мали розмір кристаліту близько 20–40 нм, твердістю до 44 ГПа і аномально високим, а саме, 88% TaB_2 , 87% HfB_2 , пружним відновленням.

У роботі [24] досліджено кристалічну структуру, механічні властивості та термічну стійкість однофазних диборидів зі структурою AlB_2 з високоентропійною металевою підрешіткою $(\text{Hf}, \text{Ta}, \text{V}, \text{W}, \text{Zr})\text{B}_2$, ZrB_2 $(\text{Zr}, \text{Ti})\text{B}_2$ та $(\text{Zr}, \text{V}, \text{Ti}, \text{Ta}, \text{Hf})\text{B}_2$. Спостерігалася щільна дрібноволокниста кристалічна структура з механічними властивостями ($E \sim 580$ ГПа та $H \sim 45$ ГПа) диборидів.

4. МЕТОДИ МОДЕЛЮВАННЯ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК

Складність прогнозування фізичних і механічних властивостей тонких плівок зумовлює необхідність моделювання процесів напилення для подальшого налаштування параметрів експерименту.

На сьогодні існує багато методів моделювання багаточастинкових систем. Вирізняються вони різним ступенем детермінізму, починаючи від чистого стохастичного методу Монте-Карло, закінчуючи повністю детерміністичним методом молекулярної динаміки (МД) (рис. 15) [10]. У молекулярній динаміці [25, 26] положення отримують шляхом чисельного розв'язування диференціальних рівнянь руху, і, отже, положення пов'язані в часі показують динаміку окремих молекул, так би мовити у реальному часі. В інших методах моделювання положення молекул не пов'язані в часі. Наприклад, у симуляції Монте-Карло позиції генеруються стохастично таким чином, що молекулярна конфігурація r^N залежить лише від попередньої конфігурації. В інших методах моделювання позиції обчислюються з гібридних схем, які включають деякі стохастичні характеристики, як у Монте-Карло, і деякі детерміновані характеристики, як у молекулярній динаміці.

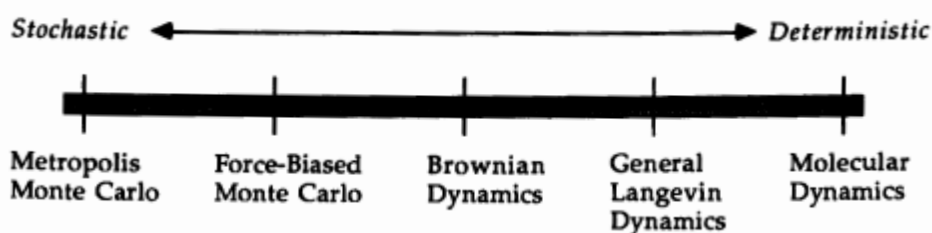


Рисунок 15 – Відносний ступінь детермінізму в різних методах молекулярного моделювання [25].

Широка популярність МД методів, зокрема в останні десятиріччя, зумовлена розвитком багаточастинкових потенціалів [27, 28, 29, 30, 31, 32] і значним збільшенням можливостей обчислювальної техніки, що разом із

загальною простотою алгоритму (рис.12) на сьогодні дозволяє моделювати великі атомні системи протягом відносно значного періоду часу [33].

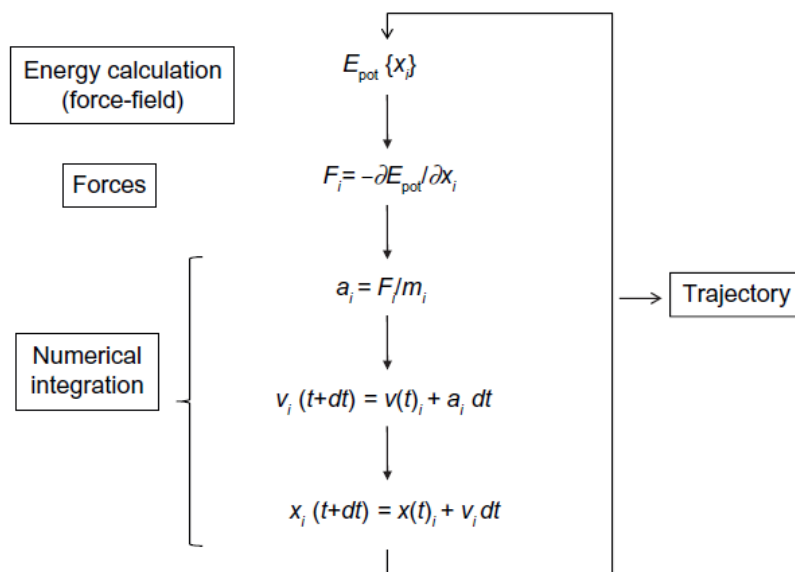


Рисунок 16 – Базовий алгоритм молекулярної динаміки.

Скорочення: E_{pot} – потенціальна енергія; t – час моделювання; dt – крок за часом; Для кожної просторової координати N змодельованих атомів (i): x – координата атома; F – компонента сили; a – прискорення; m – маса атома; v – швидкість.

МД методи є потужним інструментом для моделювання росту тонких плівок, який враховує широкий спектр фізичних та хімічних властивостей матеріалів, а також дозволяє отримати реалістичні результати, що неодноразово підтверджувалося експериментами. Суттєвим обмеженням методу є пікосекундні (іноді наносекундні) проміжки доступного часу моделювання, що має фундаментальний характер і пов'язано з фемтосекундними кроками чисельного інтегрування рівнянь руху атомів. Перспективним тут бачиться використання методів прискореної МД [34], які дозволяють, при вдалому виборі параметрів та умов моделювання, на кілька порядків розширити доступний час моделювання у випадку атомної системи, де відбуваються, так-звані, рідкі (у багатьох випадках термоактивовані) переміщення атомів. Ці методи, що включають температурно-прискорену динаміку [35], гіпердинаміку [36] та метод паралельних реплік [37],

все ще знаходяться в процесі розвитку [38, 39, 40, 41, 42], однак вже мають значні практичні застосування [43, 44, 45, 46, 47].

Так, в [46] запропоновано метод посилення зв'язку для моделювання прискореної молекулярної динаміки і продемонстровано його застосування до кінетичних явищ, пов'язаних із ростом тонких плівок. Для ілюстрації різних аспектів методу, представлено дослідження дифузії атомів Cu на Cu(001), адатомів Al на поверхні Al(110) та кластерів Co на Cu(001). Для цього було розширено метод підсилення зв'язків для виконання прискореного моделювання з початкових умов (AIMD).

В роботах [38, 39, 40, 42, 42] проведено моделювання дифузії вакансій в кристалі за допомогою різних методів прискореної МД і наведено їх порівняння між собою, а також з класичними методами МД. Отримані результати дозволяють стверджувати про адекватність результатів, отриманих за допомогою прискорених методів, і можливість їх застосування для систем з рідкими подіями на тривалих часових проміжках, зокрема для осадження тонких плівок на поверхню.

Можливим підходом для моделювання процесів осадження є розбиття процесу на дві стадії: безпосередньо осадження атому на поверхню кристала (за допомогою класичної МД) та дифузія атома по його поверхні (за допомогою прискореної МД) [47]. Це дозволяє узгодити швидкості осадження в комп'ютерній моделі та експерименті.

4.1 Метод Монте-Карло

Моделювання методом Монте-Карло (МК) та кінетичного Монте-Карло (КМК) успішно використовуються для прогнозу морфології росту тонких плівок на часових та просторових проміжках, достатніх для дослідження технологічного процесу [48, 49, 50, 51]. Вони можуть відтворювати випадковий характер процесу росту та дозволяють використовувати різноманітні атомарні процеси, швидкості

яких вимірюються за допомогою більш точних моделей, таких як молекулярна динаміка (МД) або методів, заснованих на перших принципах, наприклад на основі теорії функціонала густини (ТФГ). Протягом останніх десятиліть у літературі було запропоновано кілька МК-моделей, які базуються на двовимірних (2D) або тривимірних (3D) жорстких решітках [51]. Метод МК/КМК успішно використовується для різних категорії процесів осадження: PVD, CVD, ALD та електроосадження [52].

При моделюванні реактивного напилення плівок нітридів необхідно враховувати як металеві, так і азотні частинки в елементарних подіях осадження та дифузії. Так, в [53] МД моделювання динаміки росту поверхні TiN (001) підтвердило значну різницю у швидкостях міграції між металевими і азотними частинками, а також вплив тримерів TiN₂ на транспортні властивості поверхні.

В [51] була розроблена трирозмірна КМК модель, яка використовується для моделювання мікроструктури та морфології росту тонких плівок кубічних перехідних металевих нітридів (TMN), що осаджуються методом реактивного магнетронного напилення. Результати представлені для випадку стехіометричного TiN, який використовується як прототип TMN. Модель базується на жорсткій решітці типу NaCl і включає події осадження та дифузії як азотних, так і титанових частинок. Симуляція проводилась з використанням рівномірного потоку вхідних частинок, що падають нормально. Модель балістичного осадження параметризована значенням r_0 , який відображає відстань захоплення, на якій частинки можуть прилипати до поверхні. Використовуються дві моделі дифузії, що базуються на різних способах розрахунку активаційної енергії для перескоків атомів. Представлено вплив температури (300–500 K), потоку осадження (0.1–100 моношарів/с), і параметра r_0 (1.5–6.0 Å) на морфологію росту. Відтворено мікроструктури, які варіюються від високопористих прямих стовпчиків з орієнтацією [001] та гладкою верхньою поверхнею до стовпчиків з різними кристалографічними гранями, що формуються внаслідок кінетичних обмежень, енергії та ефекту тінювання. Розвиток граней є

прямим наслідком моделі дифузії, яка включає в себе внутрішню (засновану на мінімальній енергії) анізотропію дифузії, хоча на цьому етапі не було явно враховано кристалографічну анізотропію дифузії. Часова залежність морфологічної еволюції аналізується кількісно для визначення показників росту β та альфа шорсткості. Отримані для плівок TiN значення $\alpha \approx 0.7$ та $\beta = 0.24$ гармонійно узгоджуються з існуючими експериментальними даними. КМК-модель може бути додатково розширена для відтворення більш складних механізмів. Наприклад, моделювання анізотропної дифузії на поверхні та міграції границь зерен, що лежать в основі конкурентного колонкового росту, спостерігаються в полікристалічних плівках на основі TiN.

Подальшим розвитком моделі є робота [54], в якій проводилось моделювання росту колонкових тонких плівок TiN за умов геометрії нахилу під кутом за допомогою атомістичних обчислень методом КМК з використанням коду MODENA. Вплив температури підкладки (300, 400 та 500 K) на морфологію шарів (кут нахилу колонок, середня щільність шару, компактність, шорсткість поверхні) вивчався шляхом зміни кута нахилу α підкладки від 5° до 85° . В цій роботі розглядалися два типи моделювань: перший передбачає концентрований потік вхідних частинок (CF), а другий ураховує кутовий розподіл розпиленних частинок Ti, щоб максимально наблизити умови магнетронного розпилення (MS). При $\alpha \geq 35^\circ$ для обох типів потоку частинок спостерігається утворення окремих колонок з високим співвідношенням сторін, нахилених у напрямку потоку вхідних частинок. Ширина і нахил колонок, середня щільність шару та компактність плівок TiN збільшуються зі збільшенням температури підкладки через підвищену поверхневу дифузію. Кут нахилу колонок β зростає від 3° до 60° зі збільшенням α для випадку CF, тоді як він стабілізується на відмітці приблизно 35° , коли враховується розподіл MS. Відношення між β та α , а також їх температурна залежність, обговорюються і порівнюються з експериментальними результатами.

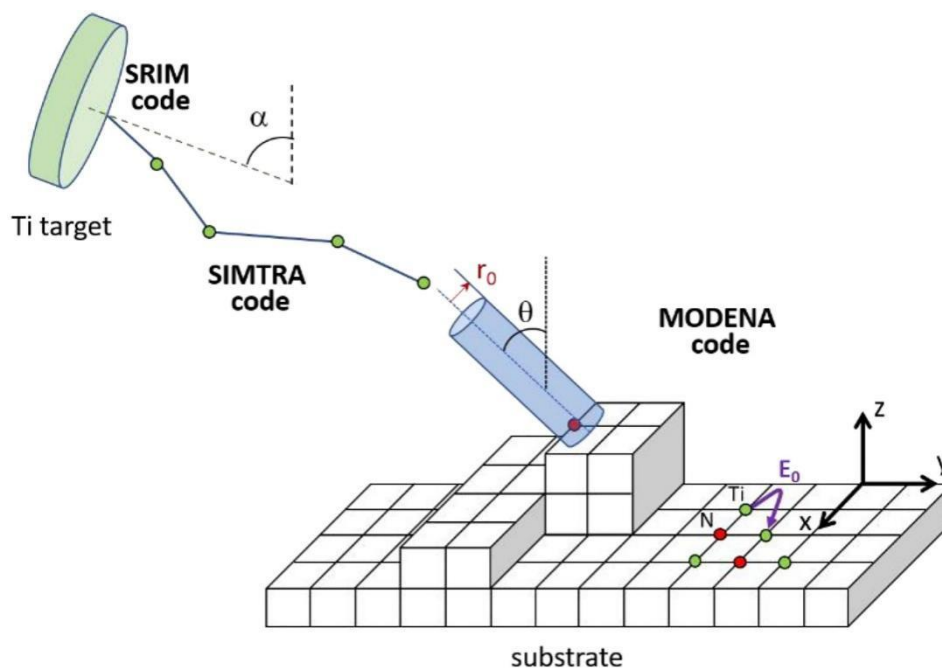


Рисунок 17 – Схематичне зображення 3D моделі росту, використаної для комп'ютерного моделювання методом КМК морфології росту плівки TiN при нахилі під деяким кутом

КМК моделювання процесу ALD з використанням прекурсорів TiCl_4 і NH_3 наведено в роботі [55]. На основі моделі на решітці виводяться ключові реакції, що стосуються процесу ALD, такі як адсорбція/десорбція прекурсорів, утворення поверхневих атомів Cl та еволюція вільних молекул HCl та Cl_2 . Енергії реакцій, що враховують локальне оточення, обчислюються на основі теорії функціоналу густини, тоді як бар'єри активації лінійно пристосовуються до вибірових випадків з різних родин реакцій. Швидкість зростання та кількість залишків Cl задовільно узгоджуються з експериментом, що свідчить про те, що модель добре відображає ключові хімічні реакції. Було продемонстровано детальний механізм зростання і підкреслено критичну роль поверхневих атомів Cl, які дисоціюються з TiCl_4 в процесі ALD шляхом утворення газу HCl.

4.2 Молекулярно-динамічне моделювання

В [56] була розроблена обчислювальна модель на основі методу молекулярної динаміки для моделювання процесу наноіндентування твердих матеріалів. Використовувався парний потенціал Морзе. Ця модель використовувалася для відтворення механічної поведінки систем тонкоплівкових матеріалів Cr/CrN та (Cr/CrN)₂. Жорсткість визначалася за допомогою методів Олівера-Парра та корекції Ченга. Щодо модуля пружності, Cr/CrN та (Cr/CrN)₂ мали значення, відповідно, 217.86 ГПа та 258.9 ГПа. У цій роботі також проведено дослідження впливу температури на системи. Згідно з цими результатами, жорсткість зменшується зі зростанням температури через нестабільності у кристалічній структурі, викликані зміною позицій атомів за рахунок миттєвої кінетичної енергії кожної частинки, яка має термічну природу.

В [57] CrN покриття, зокрема процеси окиснення, досліджуються за допомогою методу функціоналу густини (DFT) у поєднанні з *ab initio* молекулярною динамікою (AIMD) у пакеті CASTEP. За допомогою розрахунків на основі DFT було досліджено поверхневу енергію, конфігурацію адсорбції, електронну структуру молекул та атомів кисню на поверхні CrN (100). Для вивчення еволюції геометричної конфігурації та електронної структури процесу адсорбції та дисоціації молекули O₂ при 1073 К було використано розрахунки AIMD.

TaN

Для взаємодії типу Ta-N відсутні розроблені багаточастинкові потенціали. В роботах [58, 59, 60] використовується парний потенціал Морзе. Параметри для взаємодії між атомами Ta-N обчислювались з використанням правил змішування Лоренца-Бертелота.

ZrN

Використання покриттів ZnN та MoN є також перспективними на рівні з іншими нітридними покриттями, бо також демонструють високі показники

твердості, стійкість до корозії тощо. Особливий інтерес являють багатошарові структури, такі як TiN/ZrN [61] та TiN/MoN [62]. В [61] використовувалась ab initio МД для моделювання еволюції багатошарової структури з 6 шарів TiN (111) та 6 шарів ZrN (111), а також структури з 12 шарів ZrN (111). Результати показують, що ідеальна міцність при розтягуванні для багатошарової структури є нижчою порівняно з ідеальними міцностями при розтягуванні для TiN та ZrN. Це свідчить про те, що утворення багатошарової гетероструктури не призводить до її зміцнення з точки зору хімічних зв'язків. Засновуючись на результатах як експериментальних, так і теоретичних досліджень, можна припустити, що спостерігається покращення міцності нанощарових плівок TiN/ZrN, яке можна пояснити наявністю поверхонь розділу TiN/ZrN, які перешкоджають руху дислокацій, а також перевагою (111) кристалічної орієнтації.

FeN

Нітриди заліза, зокрема, Fe₄N знаходять широке застосування в магнітних накопичувачах високої щільності. Цим зумовлений значний інтерес до вивчення їх магнітних властивостей, які, в свою чергу, залежать від фази [63]. За кубічних фаз типу γ''-ZnS нітриди є немагнітними, тоді як нітрид типу γ''-NaCl є антиферомагнітним. Нітриди заліза на багатій на залізо стороні фазової діаграми здебільшого феромагнітні. В роботі [64] МД на основі ab initio (пакет VASP) використовується для моделювання плівок FeN на підкладці Cu (100). Процес формування нітридної плівки починається зі взаємодії атомів азоту та заліза на двох верхніх шарах. Потім відбувається спільний рух вгору та вниз атомів заліза та азоту над підкладкою до досягнення рівноваги. При цьому зазначається, що часу моделювання було достатньо для повної релаксації цих процесів. За магнітними властивостями результати показують, що тонкі плівки нітриду заліза є феромагнітними з магнітним моментом 1.69 μB, 2.14 μB і 2.21 μB для перших трьох шарів. Такі тенденції магнітизації під час моделювання відповідають результатам експериментів.

В роботі [65] класична МД на основі потенціалу MEAM була застосована для дослідження еволюції γ' -Fe₄N та α'' -Fe₁₆N₂. В результаті моделювання були отримані реалістичні шаблони решітки для відповідних фаз, які стануть у нагоді для подальших досліджень на атомному рівні магнітних та інших властивостей.

VN, TiN

Нітриди перехідних металів, такі як нітрид ванадію (VN), нітрид титану (TiN) і нітрид ніобію (NbN), привертають великий інтерес дослідників завдяки своїм визначним фізико-механічним властивостям, зокрема надзвичайною стійкістю до зношування, надтвердістю та термічною стабільністю, які досягаються за умов чередування наночарів різних нітридів [66]. Наприклад, в роботі [67] була отримана твердість вище 50 ГПа для структури TiN/VN.

В [66] було використано модифікований метод «зануреного» атома для опису взаємодії типу V–V, N–N та V–N, а також потенціал Ленарда-Джонса для пар C–N та C–V. На основі цих потенціалів було проведено МД моделювання системи «тонка плівка VN (001) – стовпчастий алмазний індендор» та досліджено еволюцію структури під час індендування з параметрами центросиметрії та атомними конфігураціями зрізів плівок VN. Ковзання у плівках VN під час індендування відбувалися вздовж напрямку {110} 110 на початковому етапі. Зі збільшенням глибини відступу деякі ковзання також відбувалися в напрямку {111}110 і {100} 011. В [68, 69] модель було розширено. Проводилось дослідження утворення деформаційних двійників, початкової пластичної деформації та механізмів утворення дислокаційних петель при наноіндендуванні.

Сполуки TiN_x (де x може набувати значень від 0,6 до 1,0) не тільки є одними з найбільш використовуваних матеріалів в якості твердих покриттів, але і служать модельною системою для нітридних сполук і сплавів зі структурою NaCl [70]. TiN широко досліджується експериментально для виявлення закономірностей формування зародків, їх росту та еволюції мікроструктури [70, 71, 72].

Одною з перших робіт з дослідження потенціалів для нітридів металів є [31], де обчислені параметри для парних потенціалів Мі-Грюнаїзена, Морзе та Букінгема, а також проаналізовано їх відповідність реальним властивостям названих сполук. У [73] запропоновано парний потенціал для TiN, розроблений на основі теорії функціонала густини. Потенціал було виражено як суму двох внесків: дальнього в кулонівській формі та короткого, який включав решту енергетичних внесків. Слід відзначити, що потенціали парного типу недостатньо точні та не в змозі реалістично описувати основний набір фізичних та хімічних властивостей, зокрема забезпечити еталонну структуру.

В [74] було розроблено вже багаточастинковий потенціал Терсофа для розрахування адгезійної енергії розділення границі метал/діелектрик та метал/метал. В роботах [32, 29] до пари Ti-N було адаптовано модифікований метод «зануреного» атома (2NN-MEAM). Потенціали з параметрами, обчисленими в цих роботах, показали добру узгодженість з експериментальними даними, хоч і демонстрували певні відхилення в енергіях когезії та атомній структурі.

Подальший розвиток потенціалу 2NN-MEAM для системи Ti-N надано в роботі [75], де він поєднувався з потенціалом ZBL для реалістичного опису міжатомних зіткнень на близькій відстані під час процесу осадження атомів (див. рис. 18). Було досліджено вплив температури підкладки (300–700 K) та енергії налітаючих атомів (2–10 eV) на концентрацію дефектів в плівці та її стехіометричність. При цьому, моделювалося лише 550 пс еволюції системи, що недостатньо для виявлення всіх ефектів за реалістичної щільності потоку.

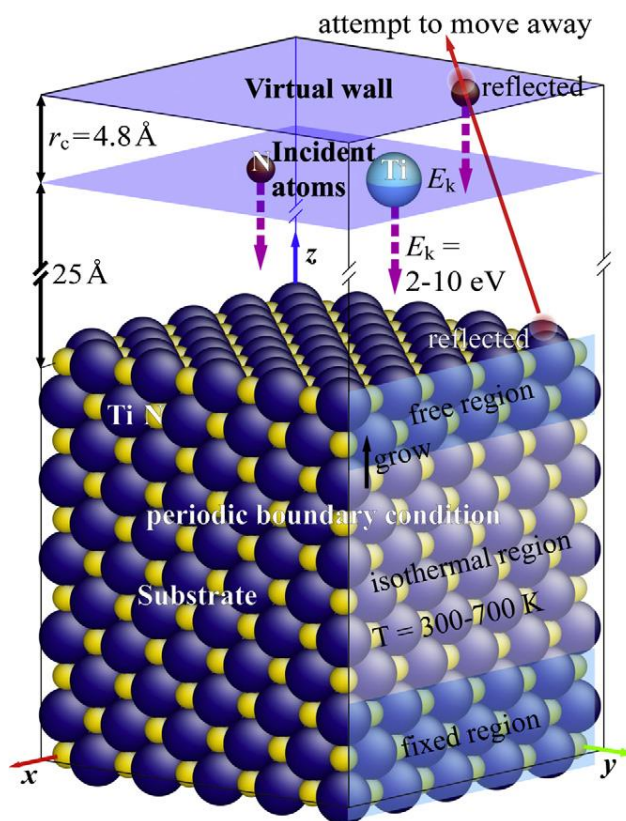


Рисунок 18 – Схема MD моделі атомного осадження

В роботі [70] виконувалося великомасштабне класичне МД моделювання епітаксії TiN/TiN(001) при 1200 К, проведене за умов відношень падаючих потоків N:Ti = 1, 2 і 4, щоб дослідити стехіометрію, розподіл розмірів островків, орієнтації границь островків та утворення вакансій на ранніх стадіях росту плівки. За низьких співвідношень N:Ti, плівки в цілому є недостатньо стехіометричними, з поверхнями, які містять 111-орієнтовані ділянки з високим вмістом атомів Ti. У цьому режимі переважає багат шарове зростання, і утворюються переважно 100-орієнтовані епітаксіальні островки. Зі збільшенням N:Ti, 110-орієнтовані островки з атомів N на краях стають все більш домінуючими. Осадження з відношенням N:Ti = 2 і 4 призводить до плівок, режим росту яких ближче до ідеального пошарового. Плівки є майже стехіометричними з надлишком атомів N, які розміщені на границях полярних 110-орієнтованих островків (див. *рис. 19*).

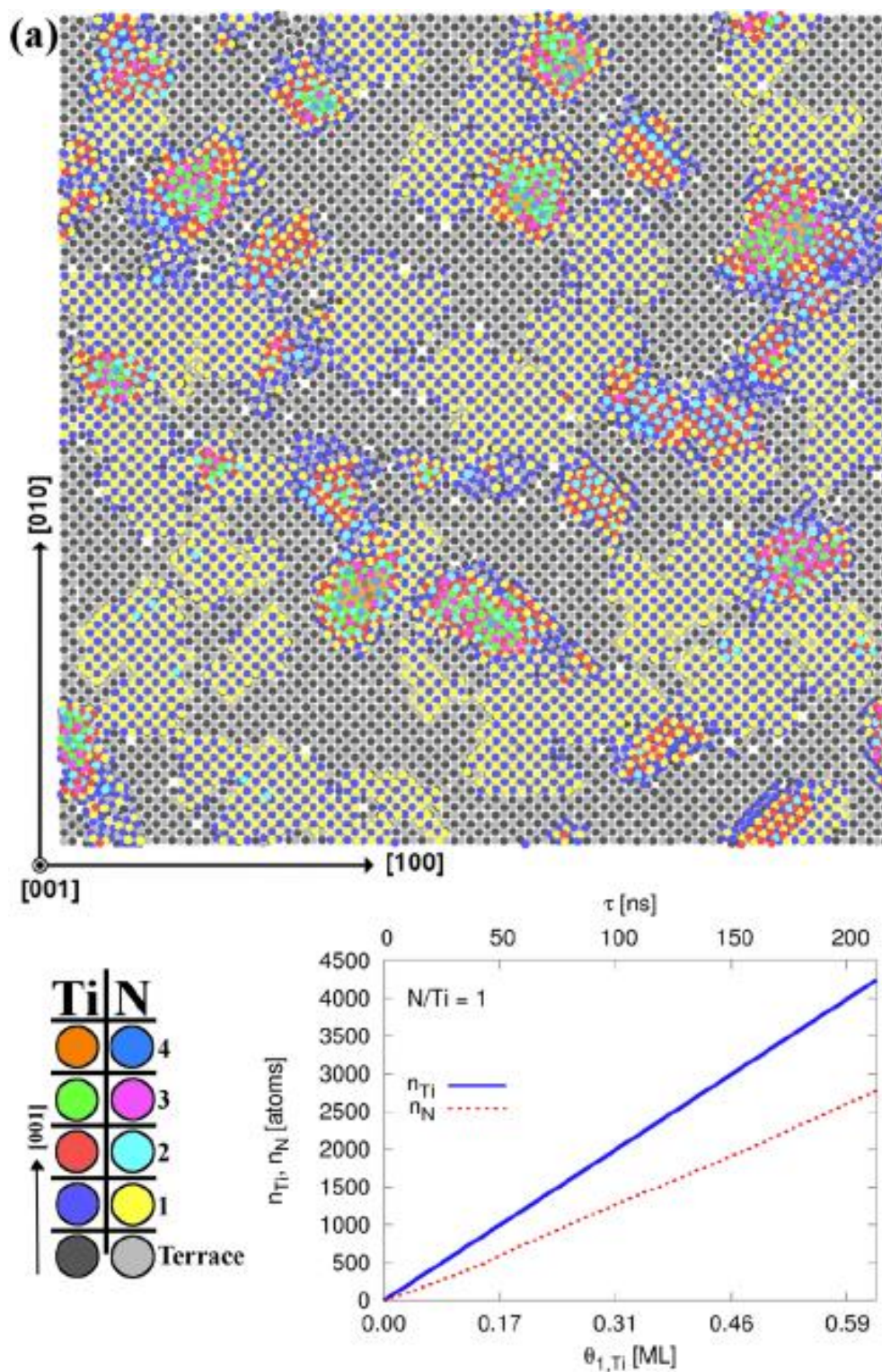


Рисунок 19 – Розташування вздовж 001 усіх осаджених атомів (верхні шари) під час росту плівки TiN/TiN(001) при 1200 К після осадження 4250 атомів Ti із співвідношенням N:Ti=1

Дослідження режимів росту плівок проведено і в роботі [76], де показано вплив енергії падаючих атомів на характер росту плівки. Так, низькі енергії призводять до формування «острівків». При цьому, високоенергетичні атоми формують плівку пошарово. Інтерфейс між підкладкою та плівкою призводить до притягуючої сили, спричиненої невідповідністю решітки між упорядкованою підкладкою та покриттями, що починали формуватися «острівками». Сила розтягування атомів на поверхні плівки створюється внутрішніми, структурно розташованими атомами.

В [77] проведено моделювання осадження багат шарового покриття Ti–TiN на підкладку FeCrNi. Досліджувались двошарове покриття (Ti–TiN) та чотирьохшарове (Ti–TiN–Ti–TiN). При цьому були обчислені напруження та енергії когезії.

5 ФІЗИЧНІ ПРОЦЕСИ ФОРМУВАННЯ ТУГОПЛАВКИХ

Аналіз одержаних результатів показує, що процеси формування плівок тугоплавких сполук мають загальні закономірності структурних характеристик та фізико-механічних властивостей при магнетронному напиленні. Як було зазначено раніше, при осадженні плівок у початковий момент часу на підкладці утворюється конденсат у хаотичному, неупорядкованому стані. При низьких енергетичних умовах подальше впорядкування не відбувається і плівка формується в аморфноподібному або аморфно-кристалічному стані, тобто з розміром кристалітів менше критичного. При більш високих енергетичних умовах формуються нанокристалічні плівки, які мають стовпчасту структуру. У даному розділі розглядається термодинамічна модель формування плівок.

Область розташування атомів у хаотичному шарі формується в деякій відповідності розташуванню атомів у кристалічному стані. Область може стати центром кристалізації лише за умови, якщо подальше її зростання буде відбуватися разом зі зменшенням вільної енергії системи. Однак спочатку вільна енергія зростає під час утворення малих частинок нової фази [68–71]. При цьому, значна кількість атомів розміщена на межі фаз у перехідній області. У випадку достатньо малих частинок, переважний внесок в енергію дає поверхня. У цьому є відмінність між характеристиками даних перехідних областей та нової фази. Саме це і обумовлює зростання вільної енергії на початку утворення нової фази. Кожен зародок в такому випадку може розглядатися як джерело внутрішніх напружень, а енергія виникаючих пружних деформацій повинна бути включена в загальну зміну вільної енергії системи:

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s + \Delta G_\varepsilon,$$

де $\Delta G_v, \Delta G_s, \Delta G_\varepsilon$ — об'ємна, поверхнева і пружна складові загальної зміни енергії Гіббса.

Виникнення внутрішніх напружень при утворенні і зростанні нової фази є особливістю фазових перетворень у твердому стані. Підставою для такого

напруження є невідповідність кристалічних решіток на межі розділу фаз та відмінності питомих об'ємів. Таким чином, при переході стану плівки з хаотичного в кристалічний, зменшення об'ємної вільної енергії не може компенсувати енергетичні витрати на формування критичного зародку. Саме тому, у місцях, де є деяка дефектна структура, відбувається гетерогенне зародкоутворення, а саме: на межах зерен, антифазних доменів, двійників; на вільній поверхні кристала; на скупченнях дислокацій, вакансій та дефектах упаковки.

У цих місцях знижуються витрати на утворення зародку. Також швидкість утворення зародків нової фази залежить від інших характеристик системи, наприклад, температури, стану поверхні тощо [70].

Як показано в роботі [63], на підкладках з пластинчастого перліту формувалася чітка досконала текстура плівок дибориду танталу. На дрібнокристалічних підкладках текстура сильно розсіяна і є значно меншою за інтенсивністю. Аналогічні процеси відмічались також у [72], а саме, відбувалося формування більш чіткої текстури дибориду гафнію на підкладках зі сплаву T15K6 порівняно з дрібнокристалічними підкладками зі сталі 45. Аналогічні результати були отримані авторами в циклі робіт [46–51] з формування текстури і властивостей плівок дибориду цирконію. Використовуючи DC-магнетронне розпилення, досліджувалася залежність потужності розпилення (100–400 Вт) та ефекту температури розпилення (500–900 °C) на формування складу та структуру плівок [46–49]. Було показано, що при всіх режимах розпилення формувалися сильнотекстуровані плівки з нормальною текстурою зростання до площини (0001). У роботі [50] досліджувались механічні властивості плівок ZrB_2 , нанесених DC-магнетронною системою на підкладки Al_2O_3 (0001). Показано, що всі плівки мають твердість вище 45 ГПа, зменшений модуль Юнга в діапазоні 350–400 ГПа та високе пружне відновлення, приблизно 70%, при прикладеному навантаженні 9000 мН. Надалі, у роботах [49, 51] на поверхні 4H-SiC (0001) при потужності 400 Вт, температурі 900 °C, потенціалі зміщення –80 В були отримані

епітаксійні плівки дибориду цирконію, які демонструють твердість від 47 ГПа при кімнатній температурі та аномально високе пружне відновлення 96%. Таким чином, при однакових енергетичних умовах (температурі підкладки та потенціалі зміщення) на підкладках з різною структурою відбувалося формування з різним ступенем текстурованості, що показує вплив пружної складової на загальну зміну енергії Гіббса. У разі дрібнокристалічних або аморфних підкладок відбувається формування плівки з меншим ступенем текстури або формування слабкої текстури.

Процес кристалізації плівки починається при охолодженні хаотичного стану нижче деякої температури, ймовірно температури плавлення (T_m). Спочатку виникає область, де розташовуються атоми відповідно до їх місць у кристалічному стані. Важливо зазначити, що за рахунок швидкої термалізації в початковий момент маємо утворення плівки на підкладках з будь-якою мікроструктурою в неупорядкованому хаотичному стані. Іншими словами, утворюється зона, де відсутній дальній порядок. Саме тому даний стан можна представити у вигляді розплаву. Хімічна сполука при цьому відсутня.

Знак зміни та величина енергії Гіббса ΔG є основною оцінкою ймовірності утворення зародка. Енергія Гіббса може бути представлена:

$$\Delta G = \Delta G^V + \Delta G^S,$$

де ΔG^V і ΔG^S — об'ємна і поверхнева складові загальної зміни енергії Гіббса.

Об'ємна складова ΔG^V залежить від кількості частинок, що формують зародок. Якщо при визначенні ΔG^V відома кількість частинок, з яких складається зародок, то немає необхідності задавати геометричні параметри його форми. Однак, поверхнева складова ΔG^S залежить від розмірності та форми зародка. Для тривимірного зародка поверхнева складова характеризує роботу з формування поверхні:

$$\Delta G^s = \sigma S,$$

де σ — поверхнева енергія на одиницю площі.

Отже, загальна вільна енергія зародка, який за формою близький до півсфери з радіусом R , виглядає наступним чином:

$$\Delta G = -\frac{1}{2} \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 \Delta G_v + \frac{1}{2} \cdot 4\pi R^2 \sigma,$$

де R — розмір зародка.

Для зародка існує критичний радіус r_k , при досягненні якого зародок буде рости, що призведе до процесу кристалізації всієї півки. Це пов'язано з тим, що відбувається зменшення термодинамічного потенціалу системи. Якщо розмір зародка менше критичного радіуса, то відбувається збільшення термодинамічного потенціалу системи, що призводить до його розпаду. Критичний радіус обчислюється з першої похідної від зміни термодинамічного потенціалу по радіусу:

$$r_k = \frac{2\sigma}{\Delta G_v}.$$

Таким чином, в даному розділі розглядається модель, згідно з якою досягається локальна рівновага в фізично малому об'ємі, і за рахунок внутрішніх релаксаційних процесів система прагне повернутися до стану рівноваги. Підкреслимо, що визначальний внесок у формування критичного зародка вносить вільна поверхнева енергія.

6 МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ФОРМУВАННЯ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК

Проведено модельне дослідження, що зосереджено на процесах утворення плівки TiN на поверхні Fe(100) шляхом осадження атомів Ti та N. Було показано, що в залежності від енергії бомбардуючих іонів і температури навколишнього середовища підкладки утворюється плівка TiN з кристалічною структурою типу NaCl з переважною орієнтацією (100) або (111). За таких умов плівки мають стовпчасту структуру і їх формування не залежить від орієнтації кристала підкладки.

Моделювання осадження атомів N і Ti на підкладці Fe(100) проводилося за допомогою MPI версії програми з відкритим кодом LAMMPS - Molecular Dynamics Simulator. Підкладка була змодельована як напівнескінченний кристал із замороженим нижнім атомним шаром, періодичними граничними умовами на бічних сторонах кристала та вільною поверхнею осадження. Розмір кристала становить 25 (довжина) x 25 (ширина) x 10 (глибина) постійних ґраток. Враховуючи ОЦК структуру, це призвело до 18900 атомів Fe в підкладці. Атоми N і Ti осідали один за одним у випадкових точках центральної області поверхні (100) з нормальним кутом падіння. Розмір цієї області був 7x7 постійних решітки. Енергії осаджених атомів були вибрані випадковим чином від 1 до 5 еВ. Тип атома (N або Ti) також вибирався випадковим чином. Інтервали часу між наступними подіями осадження становили 10 або 5 пс при різних моделях. Крім того, під час різних комп'ютерних експериментів було змодельовано 200 або 500 осаджених атомів. Температура навколишнього середовища підкладки становила 500 К або 1000 К, що забезпечувалося термостатом Берендсена. Моделювання проводилося з використанням багаточастинкового міжатомного потенціалу MEAM [78].

У формулюванні MEAM повна енергія E системи атомів визначається як:

$$E = \sum_i \left\{ F_i(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) \right\} \quad (6.1)$$

де F — енергія вбудовування, яка є функцією атомної електронної густини ρ ,
 ϕ — парний потенціал взаємодії. Функція вбудовування має такий вигляд:

$$F(\rho) = AE_c \left(\frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}^0} \right) \ln \left(\frac{\bar{\rho}}{\bar{\rho}^0} \right), \quad (6.2)$$

де A — параметр, що налаштовується,

E_c — енергія сублімації,

$\bar{\rho}^0$ — фонова електронна густина еталонної структури. Фонова електронна густина $\bar{\rho}_i$ складається із сферично симетричної часткової електронної густини $\bar{\rho}_i^0$ та кутових внесків $\bar{\rho}_i^1, \bar{\rho}_i^2, \bar{\rho}_i^3$. Кожен член часткової електронної густини має наступна форму:

$$(\rho_i^{(0)})^2 = \left[\sum_{j \neq i} p_j^{a(0)}(R_{ij}) \right]^2, \quad (6.3)$$

$$(\rho_i^{(1)})^2 = \sum_{\alpha} \left[\sum_{j \neq i} \frac{R_{ij}^{\alpha}}{R_{ij}} \rho_j^{a(1)}(R_{ij}) \right]^2, \quad (6.4)$$

$$(\rho_i^{(2)})^2 = \sum_{\alpha, \beta} \left[\sum_{j \neq i} \frac{R_{ij}^{\alpha} R_{ij}^{\beta}}{R_{ij}^2} \rho_j^{a(2)}(R_{ij}) \right]^2 - \frac{1}{3} \left[\sum_{j \neq i} \rho_j^{a(2)}(R_{ij}) \right]^2, \quad (6.5)$$

$$(\rho_i^{(3)})^2 = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \left[\sum_{j \neq i} \frac{R_{ij}^{\alpha} R_{ij}^{\beta} R_{ij}^{\gamma}}{R_{ij}^3} \rho_j^{a(3)}(R_{ij}) \right]^2 - \frac{3}{5} \sum_{\alpha} \left[\sum_{j \neq i} \frac{R_{ij}^{\alpha}}{R_{ij}} \rho_j^{a(3)}(R_{ij}) \right]^2. \quad (6.6)$$

Тут $\rho_j^{a(h)}$ представляє атомну електронну щільність від атома j на відстані R_{ij} від частинки i . R_{ij}^{α} — α компонентою вектора відстані між атомами j та i . Загальна фонова електронна густина обрана у вигляді:

$$\bar{\rho}_i = \rho_i^{(0)} G(\Gamma), \quad (6.7)$$

де:

$$G(\Gamma) = \frac{2}{(1 + e^{-\Gamma})} \quad (6.8)$$

та

$$\Gamma = \sum_{h=1}^3 t_i^{(h)} \left(\frac{\rho_i^{(h)}}{\rho_i^{(0)}} \right)^2, \quad (6.9)$$

де $t_i^{(h)}$ – параметр, що регулюється. Атомна електронна густина задана як

$$\rho_j^{a(h)}(R) = e^{-\beta^{(h)}(R/r_e - 1)}, \quad (6.10)$$

де $\beta^{(h)}$ – параметр, що регулюється,

r_e - відстань між найближчими сусідами в рівноважній еталонній структурі.

Енергія в розрахунку на атом для еталонної структури обчислюється з універсального рівняння стану Роуза як функція відстані найближчого сусіда R :

$$F[\bar{\rho}^0(r)] + \frac{1}{2} \sum \phi(R) = E^U(\rho) = -E_c(1 + a^*)e^{-a^*}, \quad (6.11)$$

де:

$$a^* = \alpha(R/r_e - 1), \quad (6.12)$$

та

$$\alpha = \sqrt{\left(\frac{9B\Omega}{E_c} \right)}, \quad (6.13)$$

З F та $E^u(R)$ парний потенціал між двома атомами, розділеними відстанню R , виражається наступною формулою:

$$\phi(R) = \frac{2}{Z_1} \left(E^u(R) - F \left[\bar{\rho}^0(R) \right] \right). \quad (6.14)$$

де Z_1 – кількість найближчих сусідів.

Для всіх взаємодій окрім взаємодій типу N-N MEAM використовувався у формулюванні других найближчих сусідів.

В оригінальному MEAM нехтування взаємодіями других найближчого сусідів реалізується завдяки використанню функції багаточастинкового екранування:

$$S_{ij} = \prod_{k \neq i, j} S_{ikj}, \quad (6.15)$$

де S_{ikj} обчислюється з геометричних міркувань.

$$S_{ikj} = f_c \left(\frac{C - C_{min}}{C_{max} - C_{min}} \right), \quad (6.16)$$

де

$$C = \frac{2(X_{ik} + X_{kj}) - (X_{ik} - X_{kj})^2 - 1}{1 - (X_{ik} - X_{kj})^2}, \quad (5.17)$$

$$\text{де } X_{ik} = \left(\frac{R_{ik}}{R_{ij}} \right)^2 \text{ та } X_{kj} = \left(\frac{R_{kj}}{R_{ij}} \right)^2.$$

C_{min} та C_{max} в (6.16) обмежують значення C і визначають ступінь екранування.

При цьому, функція плавного відсічення набуває вигляду:

$$\begin{aligned} & 1 \text{ при } x > 1, \\ & [1 - (1 - x)^4]^2 \text{ при } 0 < x < 1, \\ & 0 \text{ при } x \leq 0. \end{aligned} \quad (6.18)$$

Беручи до уваги взаємодію других найближчих сусідів, енергію у розрахунку на атом в еталонній структурі можна виразити наступним чином:

$$E^u(R) = F[\bar{\rho}^0(R)] + \frac{Z_1}{2} \phi(R) + \left(Z_2 \frac{S}{2} \right) \phi(\alpha R). \quad (6.19)$$

де Z_2 – це кількість атомів других найближчих сусіда, а α – відношенням між відстанню другого найближчого сусіда та відстанню першого найближчого сусіда. Тоді фонова електронна густина розраховується за формулою:

$$\bar{\rho}^0(R) = Z_1 \rho^{a(0)}(R) + Z_2 S \rho^{a(0)}(\alpha R). \quad (6.20)$$

Вводиться новий парний потенціал $\psi(R)$:

$$\psi(R) = \phi(R) + (Z_2 S / Z_1) \phi(\alpha R). \quad (6.21)$$

Тоді (6.19) можна переписати наступним чином:

$$E^U(R) = F[\bar{\rho}^0(R)] + \left(\frac{Z_1}{2} \right) \psi(R), \quad (6.22)$$

а парний потенціал представляється в такому вигляді:

$$\phi(R) = \psi(R) + \sum_{n=1} (-1)^n (Z_2 S / Z_1)^n \psi(\alpha^n R). \quad (6.23)$$

Параметри потенціалу були запропоновані в роботах [79-81], принцип обчислення коефіцієнтів екранування при багаточастинковій взаємодії – з роботи [82]

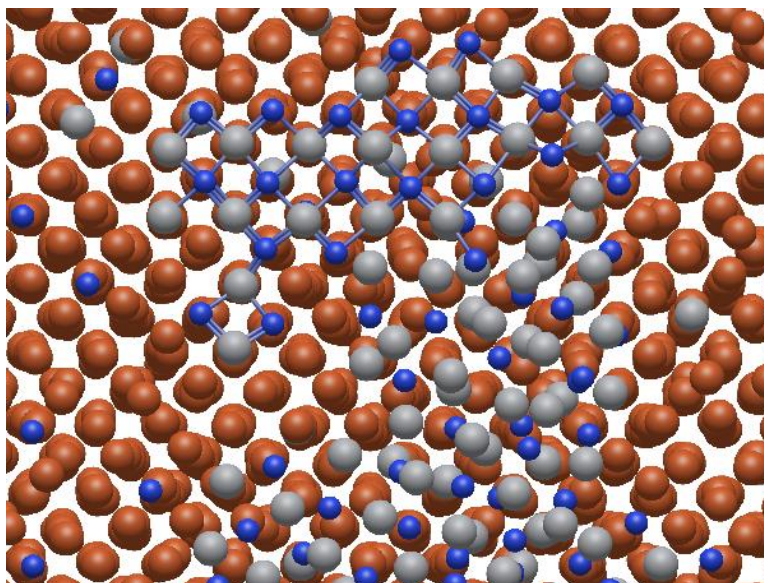


Рисунок 20 – Перший осаджений шар (великі коричневі - Fe, великі сірі - Ti, маленькі сині - N) після 200 ударів атомів Ti і N на інтервалі часу 5 пс і температурі підкладинки 1000K.

Рис. 20 демонструє результати осадження, що супроводжується подальшим перерозподілом поверхневих атомів. Частина атомів, що затінують перший нанесений шар, видалена з фігури. Атоми, сполучені на малюнку зв'язками, демонструють зародження решітки TiN типу NaCl.

Для моделювання наплення з реалістичними інтервалами між подіями падіння атома було використано прискорену молекулярну динаміку, а саме температурно-прискорену молекулярну динаміку, яка може бути описана наступним псевдокодом [83]:

```
while (time remains):
  while (time < tstop):
    until (event occurs):
      run dynamics for t_event steps
    quench
```

run neb calculation using all replicas
compute tlo from energy barrier
update earliest event
update tstop
reflect back into current basin
execute earliest event

Підхід передбачає чергування класичної молекулярної динаміки для фази падіння атома на підкладинку і прискореної молекулярної динаміки для подальшої релаксації системи.

Порівняння початкових десятків пікосекунд такого моделювання показує відповідність результатам класичної молекулярної динаміки, що дозволяє розширити комп'ютерне моделювання на значні часові проміжки.

7. ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРНИХ, НАПРУЖЕНО-ДЕФОРМАЦІЙНИХ ПОЛІВ НА МЕХАНІЧНІ ТА ФІЗИКО-ТЕХНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БАГАТОШАРОВИХ СИСТЕМ

Дослідження властивостей сучасних нанорозмірних, багатошарових систем, до яких можна віднести і наноструктурні покриття, що нанесені на контактні поверхні елементів технологічного обладнання, є актуальним питанням сучасної інженерії поверхні [84-88]. Експлуатаційні характеристики об'єктів із нанесеним покриттям визначаються фізико-технічними характеристиками, розподілом температури в зоні рішення та її впливом на внутрішній напружено - деформований стан структури приповерхневого об'єму матеріалу. Специфічний вплив поверхневих шарів нанесеного покриття на фізико-механічні властивості твердого тіла, орієнтує на формування способів модифікування поверхневих шарів, які дозволили б спрямовано впливати на процеси макроскопічного деформування матеріалів. Встановлено [89, 90], що дія теплового навантаження на термобар'єрне покриття призведе до виникнення стискаючих напружень, деформаційних перетворень. Це пояснюється тим, що при короткочасному тепловому впливі багатошарова структура покриття встигає погрітися і прагне розширитися, в той час як непрогріта підкладка за такий короткий час не відчуває істотного теплового впливу. Під дією виникаючих надмірних стискаючих напружень та під впливом деформаційних процесів що виникають у покритті воно змінює, або зовсім може втратити свої фізико-технічні характеристики. Деформаційні процеси багатошарового покриття, в свою чергу, приводять до зміни деформаційно-напружених полів підкладці.

Модифікація властивостей металевих поверхонь, які знаходяться під впливом високоенергетичних потоків, ефективно вирішується нанесенням багатошарових наноструктурних покриттів [91-93]. Розуміння особливої ролі поверхневого шару у процесі тертя зумовлює інтерес вчених до його дослідження. В останні роки активно розвивається підхід до дослідження деформаційних процесів у

поверхневих шарах, заснований на концепції структурних рівнів деформації та руйнування твердих тіл, а також на розумінні в рамках цієї концепції особливої ролі поверхні та поверхневих шарів покриттів у зародженні та розвитку деформаційних процесів [94-96]. З появою нових матеріалів і технологій зміцнення питоме навантаження у вузлах контакту матеріалів, постійно зростає. Відповідно зростають і температури, що досягаються на фрикційній поверхні. На думку багатьох сучасних авторів [97-99] найбільш важливими елементами процесу тертя є температурний вплив, внаслідок цього, в приповерхневих шарах спостерігаються деформаційні процеси що зумовлені температурною динамікою.

Усі ці описані фізичні явища вимагають ефективних методів дослідження, що надавали б можливість проведення теоретичного аналізу та прогнозування деформаційно-напружених процесів в багатошаровій системі під дією теплових навантажень. Сучасні числові методи дослідження деформаційних процесів у багатошарових системах передбачають побудову адекватних математичних моделей при дослідженні процесів у широкому діапазоні змін температури та деформацій, а також адекватний опис поведінки чисельного рішення в областях рішення. Для математичного опису аналізованих процесів часто використовується повна динамічна система диференціальних рівнянь у частинних похідних гіперболічного типу механіки деформованих середовищ. Для чисельного її вирішення використовується сітково-характеристичний метод, пристосований до розрахунку процесів, що мають яскраво виражений хвильовий характер, його гібридні варіації та метод гладких частинок. Вказані методи поряд із перевагами мають суттєві недоліки, які містяться в тому, що вони не формують уявлення про поведінку всієї динамічної системи з кількома компонентами одночасно. В той же час, метод фазового простору формує сукупність траєкторій, які визначають множину груп початкових умов та представляє графічний розв'язок диференціальних рівнянь системи, що описує стан системи. Фазові траєкторії дають повне уявлення про характер процесів в системі. Однак метод фазових траєкторій не застосовувався донедавна щодо дослідження динаміки

деформаційних ефектів у системах із багатошаровим покриттям. Вирішення проблеми зміни фізико-технічних характеристик поверхневого шару матеріалу, встановлення особливостей формування напружено-деформованих полів під впливом зовнішніх факторів має бути засноване на розумінні провідної ролі пластичної деформації при терті та факторів, що впливають на неї. До таких, у першу чергу, слід віднести теплову дію, яка обумовлена перетворенням механічної енергії. Так, під дією теплового потоку в таких структурах виникають явища, що викликають фазові та структурні перетворення, іноді руйнацію системи. В [100] вплив багатошарових покриттів на теплопровідність зразків інструменту з різними покриттями (без покриття, TiN, TiN/TiCN і TiN/Al₂O₃/TiCN) показали варіації в розподілі температури внаслідок впливу покриттів. Встановлено, що оптимальним покриттям для інструментів (найнижча теплопровідність) з чотирьох типів є TiN/Al₂O₃/TiCN.

7.1 Дослідження термомеханічних властивостей багатошарових нанокмпозитних плівкових систем

Нанорозмірні багатошарові системи, в тому числі наноструктурні покриття контактних поверхонь, постійно перебувають у полі зору вчених [101, 102]. Відомо, що експлуатаційні характеристики багатьох виробів - зносостійкість, корозійна стійкість, відбивна здатність, термостійкість та інші - визначаються властивостями поверхні. До основних теплотехнічних характеристик захисних покриттів відносять жароміцність і теплопровідність. Водночас під дією теплового потоку в таких структурах відбуваються явища, що викликають фазові перетворення, іноді руйнування. Таким чином, під впливом тепла в теплоізоляційному покритті виникають стискаючі напруги і деформації. Це пов'язано з тим, що при відносно короткому часі прикладання теплового навантаження матеріал тонкого покриття встигає прогрітися і прагне

розширитися, а непрогріта підкладка цьому перешкоджає. Під дією надмірних стискаючих напруг, під впливом деформаційних процесів, що відбуваються в покритті, воно може втратити свої фізико-технічні характеристики.

Наявність деформаційних процесів у системі багат шарового покриття, у свою чергу, призводить до зміни полів деформаційних напружень у підкладці. Таким чином, ефективний аналіз поведінки термозахисного покриття включає одночасне дослідження кількох процесів. На першому етапі вирішується задача розподілу температури в системі покриття-підкладка при тепловому навантаженні. Далі встановлюються характеристики напружень і пластичних деформацій в зоні розчину з урахуванням динамічного розподілу теплового потоку. Нанесення нанокомпозитних наноструктурних покриттів на поверхню контактних робочих зон, які перебувають під впливом значних термічних або фізико-хімічних навантажень, забезпечує захист поверхні та підвищує її експлуатаційні характеристики. У наших роботах проведено дослідження впливу карбідних та нітридних плівкових систем на термічні та деформаційні процеси в зонах розчину з різним складом відповідних структур [103, 104].

Водночас залишається недостатньо вивченим питання дослідження термомеханічних характеристик нанокомпозитних багат шарових покриттів залежно від їх структурно-фазового стану. Тому в роботі досліджено процеси теплообміну та формування полів деформацій-напружень в ріжучому інструменті в залежності від структурного стану і, відповідно, фізико-механічних характеристик багат шарових плівкових покриттів. Дослідження стану поля деформації поверхневої зони ріжучого інструменту неможливо без попереднього аналізу розподілу теплового потоку в області розчину. Об'єктами дослідження були пластини зі сталі AISI/SAE 1045 без покриття, з одношаровим покриттям TiN, з двошаровим покриттям TiCN/ α -Al₂O₃ та TiN/ α -Al₂O₃ та з тришаровим покриттям TiN/ α -Al₂O₃/TiCN. Інструмент без покриття використовувався як еталон для порівняння результатів. Моделювання поширення теплового потоку ґрунтувалося на розв'язанні диференціального рівняння теплопровідності у

двовимірній природі однорідного ізотропного середовища. Метод розрахунку та чисельна реалізація результатів досліджень [101, 102] дозволили порівняти динаміку поширення теплового поля в пластині без покриття та у трьох випадках з різними покриттями. Результати розповсюдження теплового поля для інструменту без покриття та для інструменту з двошаровим покриттям представлені на рис. 21, 22.

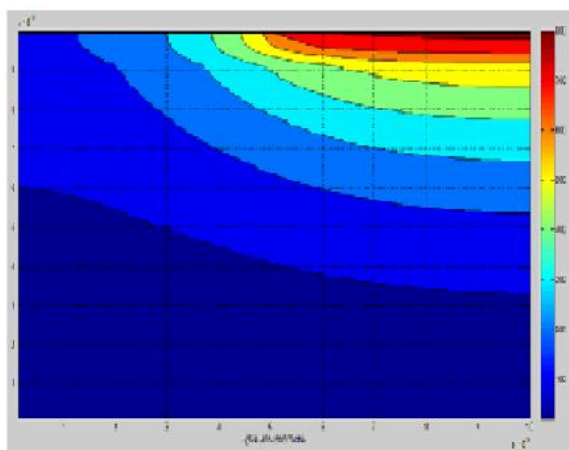


Рисунок 21 – Поширення теплового поля в пластині без покриття

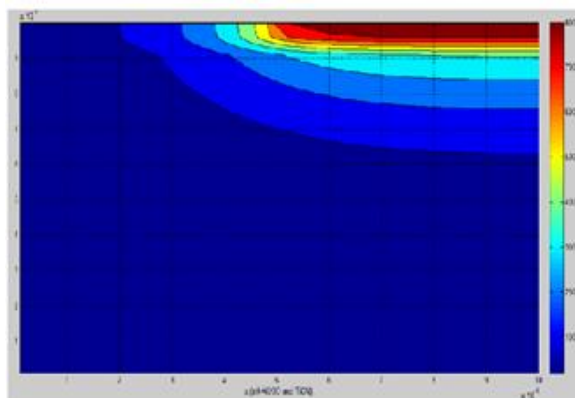


Рисунок 22 – Поширення теплового поля в пластині з двошаровим покриттям (TiN/ α -Al₂O₃ / AISI/SAE 1045)

Результати показали, що вищі температури всередині інструменту, більша глибина поширення теплової зони спостерігаються для інструментів без покриття порівняно з інструментами з покриттям. Покриття інструменту виконують термозахисну функцію, що призводить до підвищення температури на контактній

поверхні інструменту. У той же час область підкладки для інструменту з покриттям відчуває меншу термічну напругу. Нанесене покриття забезпечує теплоізоляцію підкладки, але це призводить до збільшення глибини високотемпературного шару майже в два рази. При цьому теплоізоляційний ефект покриття спостерігається при поширенні теплового поля вглиб інструменту разом із збільшенням концентрації температурного навантаження на поверхневі шари зони розчину.

Вплив високих температур призводить до деформаційних процесів у поверхневій зоні інструменту. Через складність процесу пластичної деформації, невизначеності динамічної кількості тепла, що надходить у різець, і складності закону розподілу тепла в тілі різального інструменту існують лише наближені методи аналітичного розрахунку теплових деформації ріжучих інструментів. У нашій роботі для дослідження такого процесу ми будемо використовувати високоінформативний графоаналітичний метод – метод фазового простору дослідження деформаційної системи. Структура фазових траєкторій формує особливості можливих змін в системі і демонструє ряд її найбільш характерних властивостей. Запишемо систему сплесків у вигляді

$$\tau_\varepsilon \frac{d\varepsilon}{dt} = -\varepsilon + \sigma; \quad (7.1)$$

$$\tau_\sigma \frac{d\sigma}{dt} = -\sigma + g(T-1)\varepsilon; \quad (7.2)$$

$$\tau_T \frac{dT}{dt} = (T_e - T) - \varepsilon\sigma. \quad (7.3)$$

Ці рівняння формально збігаються із синергетичною системою Лоренца, в якій роль параметра порядку відіграє напруга зсуву, спряжене поле зводиться до деформації зсуву, а температура є керуючим параметром. Відомо, що ця система використовується для опису як фазових термодинамічних, так і кінетичних

перетворень [105]. Тут вводяться час релаксації напруги, температура на відстані від поверхні різання (термостат) і таблиця $g < 1$. Ми будемо використовувати метод фазової площини, який дозволяє визначити фазові портрети системи. Їх точну форму знаходять чисельним інтегруванням рівнянь методом Рунге-Кутта 4-го порядку точності. Фактично система рівнянь (7.1) – (7.3) є безрозмірною. Але для зручності введемо шкалу τ_ε для вимірювання часу. Оскільки $\tau_\varepsilon \ll \tau_\sigma, \tau_T$ то в (7.1) можна покласти $\dot{\varepsilon} = 0$, що дає

$$\varepsilon = \sigma \quad (7.4)$$

підстановка якого в (7.2), (7.3) призводить до системи.

В результаті отримуємо безрозмірну систему диференціальних рівнянь

$$\tau_\sigma \frac{d\sigma}{dt} = -\sigma + g\sigma(T-1); \quad (7.5)$$

$$\tau_T \frac{dT}{dt} = \tau^{-1} [(T_\varepsilon - T) - \sigma^2]. \quad (7.6)$$

Введемо безрозмірний час $\tau \equiv \tau_T / \tau_\sigma$. Фазовий портрет характеризується наявністю двох особливих точок $D(T_\varepsilon, 0)$ and $O\left(1 + g^{-1}, \sqrt{T_\varepsilon - (g^{-1}) + 1}\right)$. Знайдене рішення відповідатиме абсцисі особливої точки. При вирішенні цієї системи також реалізуються комплексні рішення. Також були побудовані фазові портрети системи (див. рис. 23) шляхом чисельного розв'язування системи рівнянь (7.5) – (7.6).

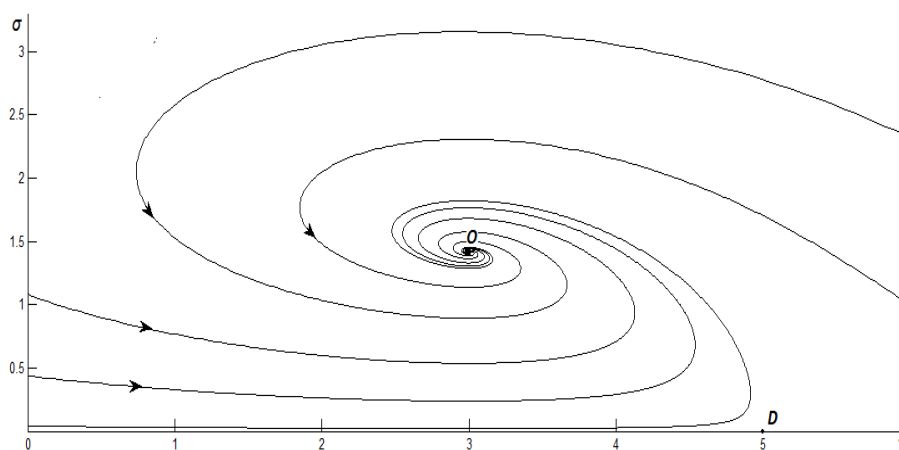


Рисунок 23 – Фазові портрети системи при $T_\varepsilon = 5$; $g = 0,5$; $\tau = 1$

На рис. 23 представлено фазові портрети для напруження, що розглядається для поверхні без покриття та поверхні з покриттям. У передкритичній області, де $T_\varepsilon \leq T_c$, це дає стійкий вузол (рис. 23). Стійкий фокус характерний для пластин без покриття і з одношаровим покриттям. Плити з двошаровим або тришаровим покриттям характеризуються збільшенням щільності матеріалу і зменшенням теплового потоку від тертя в зоні різання. Збільшення щільності дислокацій у поверхневому покритті призводить до помітного ефекту релаксації напружень. Результати свідчать про те, що зростання параметра $\tau = \tau_T/\tau_\varepsilon$ призводить до закручування траєкторій навколо спеціальної точки.

7.2. Температурний вплив на процеси формування напружено-деформованих полів

Неоднорідність поширення теплового поля у твердому тілі із нанесеними на його поверхню багатошаровими структурами була досліджена у наших роботах [101-105]. Встановлено, що багатошарове покриття забезпечує функції пов'язані із екрануванням або блокуванням теплових потоків від фрикційних джерел тепла інструменту, впливає на характеристики тертя між поверхнями, змінює параметри процесів пластичної деформації тощо. Встановлено, що бар'єрне покриття знижує

коефіцієнт тертя, і тоді знижується інтенсивність теплового потоку. Зниження температури в зоні дослідження відбувається за рахунок зменшення теплового потоку від тертя в зоні різання, що спричиняється меншим коефіцієнтом тертя пари деталь-різець у випадку ріжучої пластини з покриттям.

В роботі [106] досліджувались сталь AISI4140 з різними багатошаровими покриттями (тонкі шари Cr/CrN/CrAlN, CrN/CrAlN і Cr/CrN що були нанесені методом PVD) різної товщини для визначення теплових властивостей. Автори розробили емпіричне рівняння для зміни теплових властивостей із температурою. Теплопровідність одношарової системи CrAlN була нижчою, ніж у багатошарових структур. Зроблено висновок, що покриття CrAlN та Cr/CrN/CrAlN у зв'язку з їх низькою теплопровідністю можуть бути використані як тепловий бар'єр на поверхні інструменту і, таким чином, можуть мінімізувати змінні внутрішні напруги, що викликають тріщини підкладки.

Одним з ефективних методів теоретичного та експериментального дослідження деформаційних процесів є аналіз фазових портретів фізичних явищ [107, 108]. Метод фазових траєкторій (фазового простору, фазової площини) – графоаналітичний метод наближеного дослідження нелінійних систем. Суть метода полягає в оцінці поведінки системи за допомогою наочних геометричних уявлень – фазових параметрів. Дослідження деформаційних ефектів методом фазових портретів дає найбільше повну інформацію і дозволяє одним поглядом побачити весь фізичний процес.

Дослідження динаміки деформаційних ефектів в тензочутливих напівпровідникових плівках методом фазової площини представлено в роботі [109]. Відповідні фазові портрети показали структурні зміни покриття у вигляді розриву фазової траєкторії у площині «опір – деформація». При періодичному повторенні механічного впливу фазова траєкторія перетвориться на незамкнуту гвинтову лінію. Використовуючи метод фазової площини, припускаючи, що один із ступенів свободи має найвищу швидкість релаксації в роботі [110] були змодельовані фазові портрети системи борвмісних покриттів Al-C-B та проведено

дослідження процесу дифузії. Показано, що поблизу стаціонарних точок на фазових портретах спостерігається або уповільнення еволюції, або спіральне закручування частини дифузійного процесу.

Згідно синергетичній концепції розгляду процесів пластичної деформації, деформаційні зміни, напруження, густина дефектів ведуть себе не автономно, а самоузгоджено. На феноменологічному рівні така поведінка описується системою диференціальних рівнянь, які містять нелінійні доданки. Розв'язок таких систем ефективно представляється графічно у вигляді фазових портретів [111-116].

Модель, яку ми беремо за основу, це поверхнева плівкова структура для зміцнення та підвищення термічної стабільності ріжучого інструменту. Напишемо систему рівнянь для аналізу цієї моделі [117]:

$$\tau_\varepsilon \frac{d\varepsilon}{dt} = -\varepsilon + \sigma; \quad (7.7)$$

$$\tau_\sigma \frac{d\sigma}{dt} = -\sigma + g(T-1)\varepsilon; \quad (7.8)$$

$$\tau_T \frac{dT}{dt} = (T_e - T) - \sigma\varepsilon. \quad (7.9)$$

Тут введені часи релаксації напружень τ_σ , температури τ_T та деформації τ_ε , температура T_e - температура вдалі від поверхні різання, тобто термостату, стала $g < 1$. Ці рівняння формально впливають із синергетичної системи Лоренца, в якій роль параметра порядку відіграє деформація, спряжене поле зводиться до напруження, а температура є керуючим параметром.

Використаємо метод фазової площини, який дозволяє визначити фазові портрети системи. Точний їх вигляд знаходиться шляхом числового інтегрування рівнянь методом Рунге-Кутта 4-го порядку точності. Фактично, система рівнянь (7.7) – (7.9) є безрозмірною, крім вимірного часу. Оскільки $\tau_T \ll \tau_\varepsilon, \tau_\sigma$, то в (7.9) можна покласти, $dT/dt = 0$, що дає зв'язок

$$T = T_e - \varepsilon\sigma \quad (7.10)$$

підстановка в (7.7), (7.8) приводить до системи

$$\tau \frac{d\varepsilon}{dt} = -\varepsilon + \sigma; \quad (7.11)$$

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\sigma + (T_e - \varepsilon\sigma - 1)g\varepsilon; \quad (7.12)$$

де час виміряно в одиницях τ_σ і параметр $\tau \equiv \tau_\varepsilon / \tau_\sigma$.

Для визначення стійких станів системи з точки зору методу фазової площини необхідно знайти координати особливих точок. Для знайдення особливих точок системи розділимо (7.10) на (7.11), знайдемо особливі точки фазової площини, тобто точки, в яких напрям дотичної до фазової траєкторії не визначено. Для цього напишемо систему рівнянь:

$$-\varepsilon + \sigma = 0, \quad (7.13)$$

$$\tau^{-1}[-\sigma + (T_e - \varepsilon\sigma - 1)g\varepsilon] = 0. \quad (7.14)$$

Фазовий портрет має особливі точки $D(0,0)$, $O(\sqrt{T_e - (g^{-1} + 1)}, \sqrt{T_e - (g^{-1} + 1)})$ (див. рис. 24), друга з яких реалізується лише в області виконання умови $T_e > T_{c0}$.

Відповідні показники Ляпунова мають вигляд:

1) Для точки $D(T_e, 0)$ показник Ляпунова має вид:

$$\lambda_D = -\frac{1}{2}[1 + \tau^{-1}]\{1 \pm \sqrt{1 - 4\tau^{-1}(1 + g(T_e - 1))}\}. \quad (7.15)$$

2) Для точки $O(\sqrt{T_e - (g^{-1} + 1)}, \sqrt{T_e - (g^{-1} + 1)})$:

$$\lambda_o = -0.5(1 + \tau^{-1}) \left[1 \pm \sqrt{1 - 8\tau(g^{-1} - 1)[T_e - g^{-1} - 1]} \right]. \quad (7.16)$$

Звідси бачимо, що при значеннях параметра τ , обмежених зверху величиною

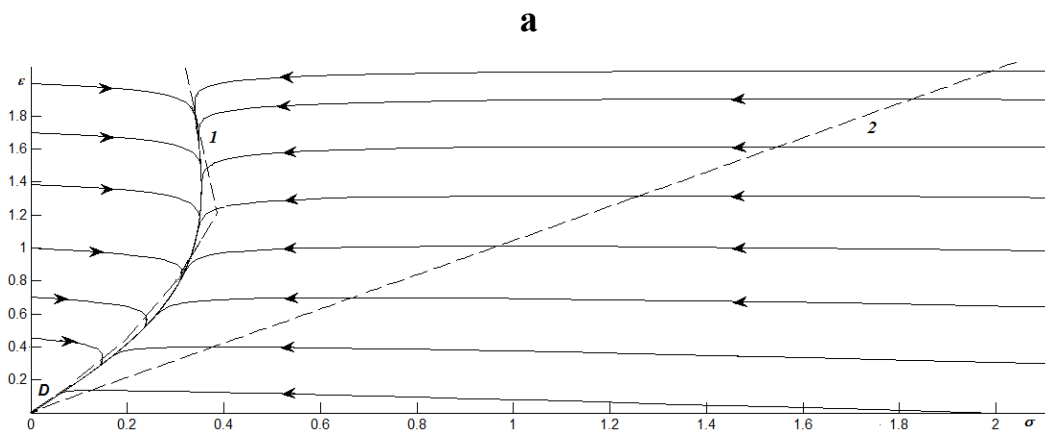
$$\tau_c = \frac{(g^{-1} - 1)[T_e - g^{-1} - 1]}{8}$$

точка O подає стійкий вузол, а з його зростанням до значень $\tau > \tau_c$ – фокус.

Згідно з експериментальними даними для ріжучих матеріалів, час релаксації напружень становить $\tau_\sigma \sim 10^{-10}$ с. Час релаксації температури до значення T_e задовольняє умові

$$\tau_T \ll \tau_\sigma, \tau_\varepsilon \quad (7.17)$$

У результаті для одержаної двопараметричної системи (7.13), (7.14) одержані фазові портрети наведені на рисунках 24 і 25



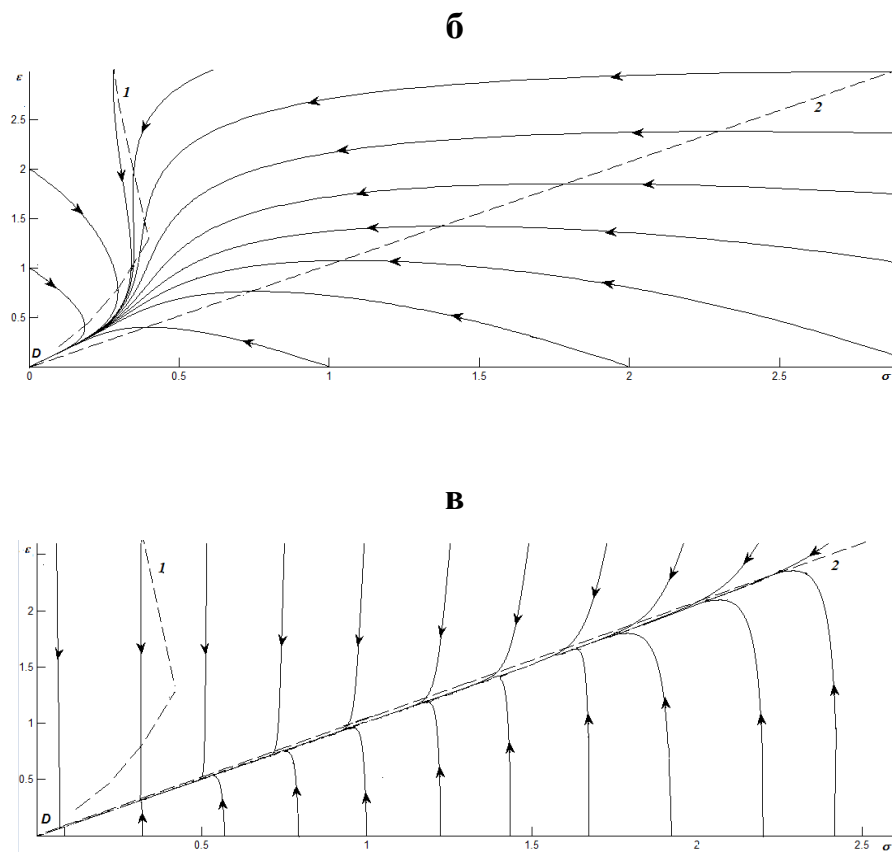


Рисунок 24 – Фазові портрети при параметрах $T_e = 2$: а) – $\tau_T \ll \tau_\epsilon = 0.01\tau_\sigma$;

б) – $\tau_T \ll \tau_\sigma = \tau_\epsilon$; в) – $\tau_T \ll \tau_\epsilon = 100\tau_\sigma$

На рисунку 24 показані фазові портрети, що описують поведінку системи в режимі тертя (за значення температури поверхонь тертя нижче, ніж T_{c0}), для різних співвідношень часів релаксації τ . Зокрема рисунок 24а відповідає прикладу $\tau = 0.01$. Штрихованими лініями 1 та 2 показано ізокліни, що одержуються під час прирівнювання до нуля похідних в рівняннях (7.5)-(7.6) відповідно. Отже, крива 1 відповідає параметрам системи, за яких напруження не змінюється, а лінія 2 відповідає прикладу збереження деформації. Ці лінії перетинаються на початку координат, утворюючи єдину стаціонарну точку D , яка є вузлом. Видно, що фазові траєкторії сходяться до вузла D , тобто з часом напруження релаксують до нульового значення. Причому під час руху по фазовій площині за довільних початкових умов спостерігаються два етапи: на першому відбувається миттєва

релаксація системи до лінії, близької до ізокліни 1, на другому – повільний рух по вказаній кривій. На першому етапі деформації зберігаються, що нагадує описаний раніше перехід між режимами тертя. Зазначимо, що лінія по якій рухається система на другому етапі, відповідає гуківській ділянці залежності $\sigma(\varepsilon)$. Таким чином при $\varepsilon = 0$ виникає сліпання, а при $\varepsilon \neq 0$ утворюється тертя.

Фазовий портрет, показаний на рисунку 24б, побудований для прикладу, коли час релаксації напружень і деформації збігаються ($\tau = 1$). Він також характеризується особливою точкою D , що є вузлом. Тут можливі ситуації, коли напруження ε спочатку збільшується, а потім зменшуються, і навпаки. Це означає, що до того моменту, коли система прийде до рівноваги (початку координат), представляється можливим переривчастий рух. Наприклад, згідно з фазовими траєкторіями, що починаються при $\varepsilon = 0$, спочатку сухий режим тертя (напруження дорівнює 0), потім воно починає ковзатися (напруження зростають), і потім знову сухий найскладніший тип переривчастого руху описується фазовими траєкторіями, що є дотичними до ізокліни 1. Тут система поводить себе: напруження спочатку збільшується, а потім зменшується (після першого перетину ізокліни 1), потім знову збільшується (після другого перетину), і нарешті рекласують до нуля (після третього і останнього перетинів).

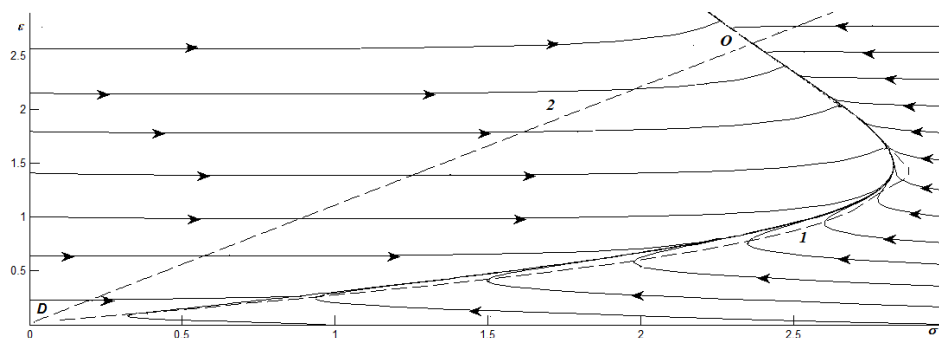
Рисунок 24в відповідає прикладу $\tau = 100$. Тут, як і на рисунку 1а, виділено два етапи: швидка релаксація до лінії, близької до ізокліни 2, і далі повільний рух по ній. На першому етапі напруження слабо змінюється, а деформація дуже швидко зменшуються, якщо початкові їх значення ε вище ізокліни 2, або збільшуються при початкових ε нижче неї. На другому етапі у верхній частині фазового портрета конфігураційна точка рухається по пластичній ділянці, далі відбувається рух по гуківській. На останній ділянці система знаходиться більш тривалий час, оскільки вона ближче до ізокліни, ніж перша.

На рисунку 25 подано фазові портрети для таких самих параметрів і співвідношень часів релаксації, як і на рисунку 24, але за температури, що відповідає ділянці пластичної деформації. Тут реалізується тертя ковзання під час

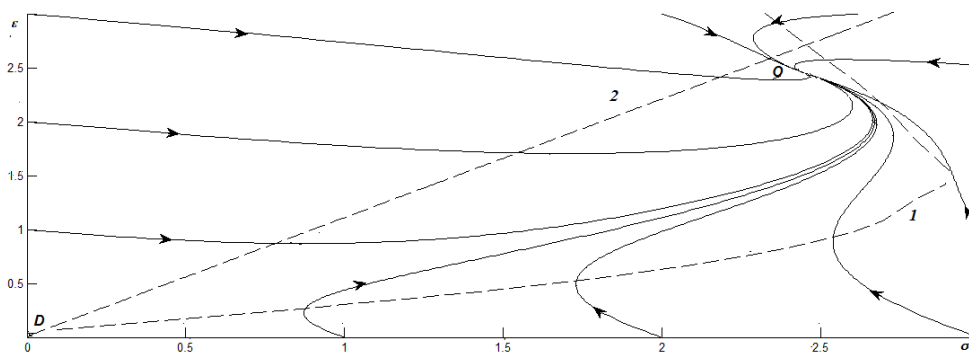
механічного впливу в зоні рішення, і з часом установлюється ненульове стаціонарне значення зсувних деформація $\varepsilon_0 \neq 0$, що відповідає мінімуму потенціалу. Як і раніше, лінії 1 і 2 є ізоклінами фазових траєкторій. Фазові портрети характеризуються двома особливими точками – сідлом D на початку координат і вузлом O у разі ненульових значень напружень і деформації, які даються перетином ізоклін.

При $\tau = 0.01$ спостерігається картина, показана на рисунку 25а. Тут, як і на рисунку 24а, фазові траєкторії швидко збігаються до лінії, близької до ізокліни 1 з будь якої точки фазової площини за умови збереження деформація. Далі система релаксує до ненульового значення $\varepsilon_0 \neq 0$, і встановлюється стаціонарне тертя ковзання. Проте пряма, по якій здійснюється рух на другому етапі, відповідає пластичній ділянці залежності $\sigma(\varepsilon)$, тобто система завжди ковзає, за винятком тих ситуацій, коли початкові значення напружень знаходяться поблизу нуля. Відзначимо, що з часом ковзання стає більш в'язким, якщо $\varepsilon_i < \varepsilon_0$, і навпаки більш сухим при $\varepsilon_i > \varepsilon_0$, де σ_i і σ_0 – початкове й стаціонарне значення деформацій.

а



б



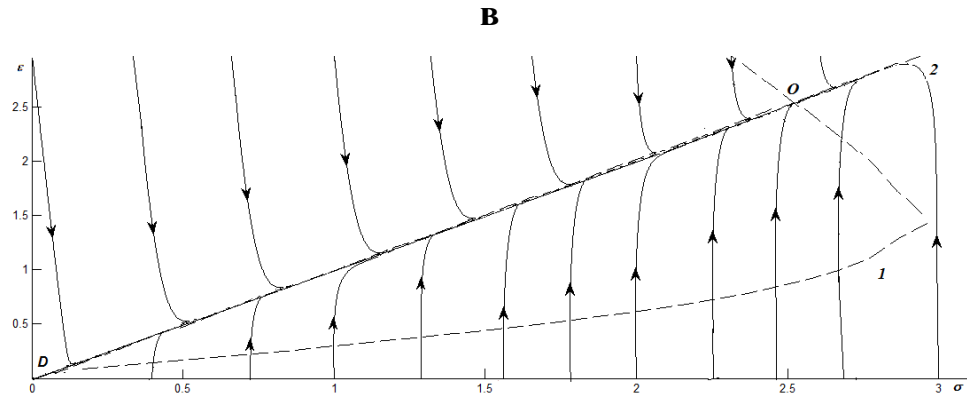


Рисунок 25 – Фазові портрети при параметрах $\Gamma_e = 9$: а) – $\tau_T \ll \tau_\epsilon = 0.01\tau_\sigma$;
 б) – $\tau_T \ll \tau_\epsilon = \tau_\sigma$; в) – $\tau_T \ll \tau_\epsilon = 100\tau_\sigma$

Як видно з рисунка 25б, для $\tau = 1$ у разі встановлення стаціонарного значення напружень і деформації можливі такі ситуації під час яких змінюються пластичні характеристики покриття із часом й реалізуються різні переривчасті режими тертя.

На рисунку 25в наведено фазові портрети для $\tau = 100$, де як і на рисунку 24в, наявні два етапи. Основна відмінність полягає в тому, що на першому гуківська ділянка є більш близькою до ізокліни, і в разі еволюції система знаходиться на ній більше часу, ніж на пластичній. Стаціонарна точка O знаходиться на пластичній ділянці.

Дослідимо кінетику системи, прослідкувавши еволюцію деформацій і швидкості їх зміни. Для цього з двох диференціальних рівнянь першого порядку (7.5), (7.6), залежних від напружень σ та деформацій ϵ , одержимо рівняння другого порядку для ϵ . Для цього з (7.5) необхідно виразити σ через ϵ і записати похідну за часом від цього виразу. Далі, підставивши одержані залежності $\sigma(\epsilon, \dot{\epsilon})$, $\dot{\sigma}(\epsilon, \dot{\epsilon})$ у (7.6), знайдемо шуканий розв'язок

$$A\ddot{\varepsilon} + B\dot{\varepsilon} + C = 0, \quad (7.18)$$

$$A = \tau, B = \tau(g\varepsilon^2 + 1) + 1, C = \varepsilon[1 - g(T_e - \varepsilon^2 - 1)].$$

Воно описує реактивно-дисипативний режим, оскільки має другу і першу похідні за часом. Відповідні фазові портрети представлено на рисунку 3. Тут штрихована крива 1 є ізокліною, на якій швидкість зміни деформації залишається постійною ($\ddot{\varepsilon} = 0$). Штрихована крива 2 на рисунку 25б відповідає ізокліні, де деформації не змінюються ($\dot{\varepsilon} = 0$). Оскільки в рівнянні (7.18) напруження в явному вигляді відсутнє, їх початкові значення задаються за допомогою $\varepsilon, \dot{\varepsilon}$.

На рисунку 26а представлений фазовий портрет, що відповідає температурі поверхонь тертя нижче критичної T_{c0} . Тут спостерігається релаксація ε до вузла D на початку координат. Згідно з фазовими траєкторіями, водночас також можливий переривчасте ковзання.

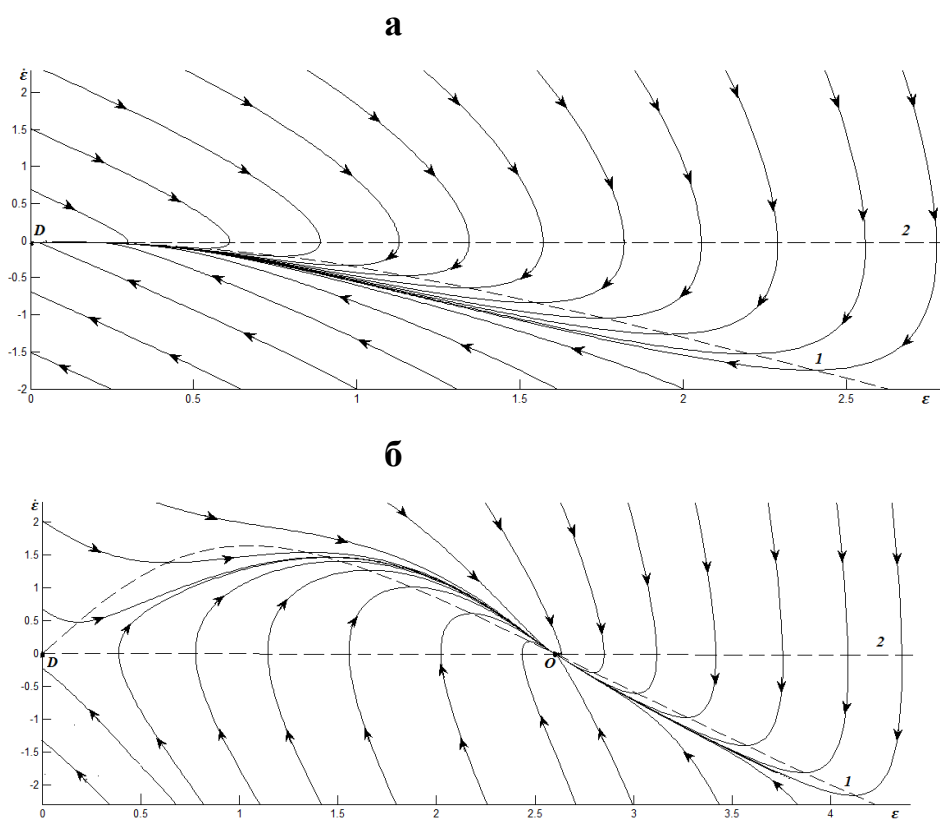


Рисунок 26 – Фазові портрети при параметрах рисунку 14

для $\tau_\varepsilon = \tau_\sigma$: а – $T_e = 2$; б – $T_e = 9$

Прикладу, коли T_e вище T_{c0} і відбувається ковзання, відповідає фазовий портрет, показаний на рисунку 26б. Він характеризується двома особливими точками – сідлом D і стійким вузлом O . Система з часом за довільних початкових умов приходить до стаціонарного стану, що відповідає точці O , і далі деформація не змінюється ($\dot{\varepsilon} = 0$). Видно, що релаксація деформацій може відбуватися за наявності переривчастого тертя.

ВИСНОВКИ

Проаналізований вплив параметрів магнетронного розпилення на формування структурного стану та фізико-механічних характеристик плівкових покриттів нітридів та боридів перехідних металів. Показано, що для плівок нітридів перехідних металів характерним є формування текстури площиною (111) або (100). Плівкові покриття при таких умовах мали найкращі фізико-механічні характеристики. Отримані енергетичні умови осадження, за яких будуть формуватися наноструктурні покриття із прогнозованими фізико-механічними властивостями.

Уперше визначено, що максимальний ефект на теплове поле різальної твердостопної пластини забезпечує тришарова система «твердостопна пластина/TiCN/Al₂O₃/TiN». Цей вплив зумовлений, перш за все, унікальними тепловими властивостями проміжного шару Al₂O₃; він має порівняно низьку температуропровідність, яка до того ж зменшується із підвищенням температури, що приводить до того, що в різальну вставку відводиться менше теплоти. Вплив захисних багатошарових нанокompозитних покриттів на розподіл температурних полів у системі «покриття–інструмент» залежить від режимів оброблення матеріалів та їхніх трибологічних характеристик. Ці трибологічні властивості покриття і, як наслідок, на процеси теплоутворення в зоні різання істотно впливає структурний стан покриття, який, в свою чергу, залежить від методів та умов осадження. Цей аспект не розкритий у проведених дослідженнях, що дає підґрунтя для подальшого удосконалення моделі теплоутворення під час різання вже з урахуванням вказаної особливості.

Досліджено вплив теплових полів на деформаційні процеси, що виникають у поверхневих шарах ріжучого інструменту в зоні різання. Запропонована модель тертя, яка враховує структурно-фазовий склад матеріалу покриття, деформаційні процеси в покритті та виникаючі напруження під впливом температурного потоку в області контакту. Досліджено термодинамічний вплив на фізико-механічні

характеристики покриття методом фазової площини шляхом аналітичного дослідження та побудови фазових портретів числовим інтегруванням відповідної системи диференціальних рівнянь алгоритмом Рунге-Кутта. Проведено аналіз показників Ляпунова для особливих точок системи, зроблені висновки щодо особливостей поведінки системи «динамічне напруження-деформація» для поверхонь інструментів із покриттям та без нього.

На сьогодні існують основні підходи до моделювання формування тонких плівок сполук металів: методи Монте-Карло, методи молекулярної динаміки та комбіновані методи. Методи молекулярної динаміки є більш точними, але метод Монте-Карло дозволяє здійснювати моделювання на більших проміжках часу, що стає критичним, враховуючи характерні часи процесу напилення плівок. Тому найбільш перспективним бачиться використання комбінованих методів, а також застосування прискореної молекулярної динаміки, яка дозволяє на порядки підвищити доступні часові проміжки моделювання. Розглянуті моделі можуть бути застосовані і для моделювання плівок інших металевих сполук, зокрема карбидів та боридів.

Дослідження деформаційно-напруженого поля у багаточастинкових системах проведено шляхом формування математичної моделі деформаційних процесів, яка представлена системою диференціальних рівнянь на основі синергетичної системи Лоренца.

Аналіз фазових портретів системи в режимі тертя показав залежність деформаційних процесів від напружень, що виникають в системі без покриття (так зване сухе тертя) та з покриттям (рух по фазовим траєкторіям від стаціонарної точки в напрямку збільшення відповідних показників) під дією відповідного навантаження, що регулюється температурним градієнтом.

Дві ізокліни фазових портретів сформувавши стан системи в якій напруження та деформація набувають сталої величини, а відповідні фазові траєкторії системи описують зміну напружено-деформованого стану досліджуваних об'єктів навколо стаціонарної точки - вузла системи.

Різні форми фазових портретів характеризують вплив параметрів механічної обробки на матеріал покриття ріжучого інструменту. Підвищення температури до показників пластичної деформації в багат шаровій системі покриття формує фазовий портрет що відноситься до стаціонарного тертя ковзання.

При дослідженні стаціонарного значення напружень і деформації встановлена зміна пластичних характеристик покриття із часом під час реалізації різних переривчастих режимів тертя. Стаціонарна точка в системі характеризує поведінку матеріалу без покриття.

Дослідження кінетики системи, аналіз еволюції деформації і швидкості її зміни показав, що швидкість зміни деформації залежить від характеристик механічного впливу на покриття, впливу відповідних характеристик напруження та деформації.

Наявність двох ділянок (гуківської та пластичної деформації) на відповідному фазовому портреті деформаційно-напруженого поля системи встановлює характеристики переходу системи із одного стану до іншого і дозволяє передбачити відповідні деформаційні процеси у покритті.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. G. V. Samsonov, Nitrides [in Russian], Naukova Dumka, Kiev (1969).
2. Samsonov G.V., Kovenskaya B.A. The electronic structure of boron compounds. Boron and Refractory Borides. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1977. P. 5–18.
3. Samsonov G.V., Kovenskaya B.A. II. The nature of the chemical bond in borides. Boron and Refractory Borides. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1977. P. 19–30.
4. Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Talmy I.G., Zaykoski J.A. Refractory diborides of zirconium and hafnium. J. Am. Ceram. Soc. 2007. Vol. 90, No. 5. P. 1347–1364.
5. Holleck H. Material selection for hard coatings. J. Vacuum Sci. Technol. A. 1986. Vol. 4, No. 6. P. 2661–2669.
6. Holleck H., Schier V. Multilayer PVD coatings for wear protection. Surf. Coat. Technol. 1995. Vol. 76–77, No. 1. P. 328–336.
7. Pogrebnyak A.D., Goncharov A.A. Structural features of formed coatings and films of refractory compounds. Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. 2016. Vol. 38, No. 9. P. 1145–1166.
8. Bazhin A.I., Goncharov A.A., Pogrebnyak A.D., Stupak V.A., Goncharova S.A. Superhardness effect in transition-metal diborides films. The Physics of Metals and Metallography. 2016. Vol. 117. P. 594–601.
9. Pogrebnyak A., Goncharov A., Yunda A., Shelest I., Swic A., Lebedynskyi I. Structural features of the formation of multicomponent and high-entropy transition metal nitride films. High Temp. Mater. Proc.: An Int. Quarterly of High-Technol. Plasma Proc. 2018. Vol. 22, No. 1. P. 7–15.
10. Goncharov A.A. Physical processes of the formation of structure and properties of films of transition-metal diborides. The Physics of Metals and Metallography. 2011. Vol. 111. P. 314–324.

11. Garah M.El., Briois P., Sanchette F. Recent progress on high-entropy films deposited by magnetron sputtering. *Crystals*. 2022. Vol. 12. P. 335–355.
12. Li J., Huang Y., Meng X., Xie Y. A Review on high entropy alloys coatings: Fabrication processes and property assessment. *Adv. Eng. Mater.* 2019. Vol. 21. P. 1900343–1900343-27.
13. Magnuson M., Hultman L., Högberg H. Review of transition-metal diboride thin films. *Vacuum*. 2021. Vol. 196. P. 110567–110567-138.
14. Onoprienkoa A.A., Ivashchenkoa V.I. Solid solutions in films of ternary carbides and nitrides of groups IV–VI transition metals: Structure and properties (Review). *J. Superhard Mater.* 2021. Vol. 43, No. 4. P. 231–247.
15. Musil J., Banoch P., Zeman P. Hard nanocomposite coatings. Present status and trends, Chapter 1. *Plasma surface Engineering and its Practical Applications*. Kerala: Research signpost Publisher, 2007. P.1–34.
16. Pogrebniak A.D., Kaverin M.V., Beresnev V.M. Influence of the phase and elemental compositions and defect structure on the physicomechanical properties and tribotechnical characteristics of nanostructural Ti–Hf–Si–N coatings. *Techn. Phys.* 2014. Vol. 59. P. 85–92.
17. Liang S.-C., Chang Z.-C., Tsai D.-C., Lin Y.-C., Sung H.-S., Deng M.-J., Shieu F.-S. Effects of substrate temperature on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrHf)N coatings. *Appl. Surf. Sci.* 2011. Vol. 257, No. 17. P. 7709–7713.
18. Mikula M., Grančič B., Buršíková V., Csuba A., Držík M., Kavecký Š., Plecenik A., Kúš P. Mechanical properties of superhard TiB₂ coatings prepared by DC magnetron sputtering. *Vacuum*. 2007. Vol. 82, No. 2. P. 278–281.
19. Dahm K.L., Jordan L.R., Haase J., Dearnely P.A. Magnetron sputter deposition of chromium diboride coatings. *Surf. Coat. Technol.* 1998. Vol. 108–109. P. 413–418.
20. Zhang S., Wang Z., Guo P., Ke P., Odén M., Wang A. Temperature induced superhard CrB₂ coatings with preferred (001) orientation deposited by DC magnetron sputtering technique. *Surf. Coat. Technol.* 2017. Vol. 322. P. 134–140.

21. Tengdelius L., Lu J., Forsberg U., Li L., Janzén E., Högberg H. ZrB₂ thin films deposited on GaN(0001) by magnetron sputtering from a ZrB₂ target. *J. Cryst. Growth*. 2016. Vol. 453. P. 71–76.
22. Broitman E., Tengdelius L., Hangen U. D., Lu J., Hultman L., Högberg H. High-temperature nanoindentation of epitaxial ZrB₂ thin films. *Scr. Mater.* 2016. Vol. 124. P. 117–120.
23. Goncharov A.A., Dub S.N., Agulov A.V., Petukhov V.V. Structure, composition, and mechanical properties of thin films of transition metals diborides. *J. Superhard Mater.* 2015. Vol. 37. P. 422–428.
24. Kirnbauer A., Wagner A., Moraes V., Primetzhofer D., Hans M., Schneider J.M., Polcik P., Mayrhofer P.H. Thermal stability and mechanical properties of sputtered (Hf, Ta, V, W, Zr)-diborides. *Acta Mater.* 2020. Vol. 200. P. 559–569.
25. J. M. Haile, *Molecular dynamics simulation: elementary methods*, John Wiley & Sons, Inc., 1992.
26. D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, 2nd Edition ред., Cambridge University Press, 2004.
27. M. I. Baskes, «Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities,» *Phys. Rev. B*, т. 46, № 5, pp. 2727-2742, 8 1992.
28. F. Ercolessi та J. B. Adams, «Interatomic Potentials from First-Principles Calculations: The Force-Matching Method,» *Europhysics Letters*, т. 26, p. 583, 6 1994.
29. Y.-M. Kim та B.-J. Lee, «Modified embedded-atom method interatomic potentials for the Ti–C and Ti–N binary systems,» *Acta Materialia*, т. 56, pp. 3481-3489, 2008.
30. H.-K. Kim, W.-S. Jung та B.-J. Lee, «Modified embedded-atom method interatomic potentials for the Fe–Ti–C and Fe–Ti–N ternary systems,» *Acta Materialia*, т. 57, pp. 3140-3147, 2009.
31. Y. I. Rogovoi, «Metal-metal and metal-nitrogen bond potentials in cubic mononitrides,» *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, т. 36, pp. 518-525, 9 1997.

32. H. Yu та F. Sun, «A modified embedded atom method interatomic potential for the Ti–N system,» *Physica B: Condensed Matter*, т. 404, pp. 1692-1694, 2009.
33. A. Hospital, J. R. Goñi, M. Orozco та J. Gelpi, «Molecular dynamics simulations: advances and applications,» *Adv Appl Bioinform Chem*, т. 8, pp. 37-47, 2015.
34. R. J. Zamora, B. P. Uberuaga, D. Perez та A. F. Voter, «The Modern Temperature-Accelerated Dynamics Approach,» *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, т. 7, pp. 87-110, 7 2016.
35. W. Andreoni та S. Yip, «Theory and Methods for Materials Modeling: An Introduction,» в *Handbook of Materials Modeling: Methods: Theory and Modeling*, W. Andreoni та S. Yip, Ред., Cham, Springer International Publishing, 2020, p. 3–12.
36. H. Ebina, S. Fukuhara та Y. Shibuta, «Accelerated molecular dynamics simulation of vacancy diffusion in substitutional alloy with collective variable-driven hyperdynamics,» *Computational Materials Science*, т. 196, p. 110577, 2021.
37. R. Perriot, B. P. Uberuaga, R. J. Zamora, D. Perez та A. F. Voter, «Evidence for percolation diffusion of cations and reordering in disordered pyrochlore from accelerated molecular dynamics,» *Nature Communications*, т. 8, p. 618, 2017.
38. E. V. Duda та G. V. Kornich, «Method for construction of a biased potential for hyperdynamic simulation of atomic systems,» *Physics of the Solid State*, т. 59, p. 1900–1905, 2017.
39. E. V. Duda та G. V. Kornich, «Construction of a Changed Potential of Interatomic Interaction in the Case of Temperature-Accelerated Dynamics Simulation,» *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, т. 12, p. 825–833, 2018.
40. E. V. Duda та G. V. Kornich, «On the Combination of Methods of Temperature-Accelerated Dynamics and Hyperdynamics,» *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, т. 13, p. 667–669, 2019.

41. E. Duda та G. Kornich, «Simulation of Vacancy Diffusion in a Crystal by the Method of Temperature-Accelerated Dynamics,» *Metallophysics and Advanced Technologies*, т. 42, p. 341–350, 2020.
42. E. V. Duda та G. V. Kornich, «Hyperdynamics Simulation of the Diffusion of a Vacancy in a Crystal,» *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, т. 14, p. 1205–1207, 2020.
43. B. Derby, J. Cooper, T. Lach, E. Martinez, H. Kim, J. K. Baldwin, D. Kaoumi, D. J. Edwards, D. K. Schreiber, B. P. Uberuaga та N. Li, «A pathway to synthesizing single-crystal Fe and FeCr films,» *Surface and Coatings Technology*, т. 403, p. 126346, 2020.
44. B. P. Uberuaga, D. Perez та A. F. Voter, «Accelerated Molecular Dynamics Methods for Long-Time Simulations in Materials,» в *Computational Materials, Chemistry, and Biochemistry: From Bold Initiatives to the Last Mile: In Honor of William A. Goddard's Contributions to Science and Engineering*, S. Shankar, R. Muller, T. Dunning та G. H. Chen, Ред., Cham, Springer International Publishing, 2021, p. 137–156.
45. E. C. Neyts та P. Brault, «Molecular Dynamics Simulations for Plasma-Surface Interactions,» *Plasma Processes and Polymers*, т. 14, p. 1600145, 2017.
46. K. A. Fichthorn, R. A. Miron, Y. Wang та Y. Tiwary, «Accelerated molecular dynamics simulation of thin-film growth with the bond-boost method,» *Journal of Physics: Condensed Matter*, т. 21, p. 084212, January 2009.
47. S. Divi та A. Chatterjee, «Study of Silicon Thin Film Growth at High Deposition Rates Using Parallel Replica Molecular Dynamics Simulations,» *Energy Procedia*, т. 54, p. 270–280, 2014.
48. G. H. Gilmer, H. Huang та C. Roland, «Thin film deposition: fundamentals and modeling,» *Computational Materials Science*, т. 12, pp. 354-380, 1998.
49. G. H. Gilmer, H. Huang, T. D. Rubia, J. Dalla Torre та F. Baumann, «Lattice Monte Carlo models of thin film deposition,» *Thin Solid Films*, т. 365, pp. 189-200, 2000.

50. F. H. Baumann, D. L. Chopp, T. D. Rubia, G. H. Gilmer, J. E. Greene, H. Huang, S. Kodambaka, P. O'Sullivan та I. Petrov, «Multiscale Modeling of Thin-Film Deposition: Applications to Si Device Processing,» MRS Bulletin, т. 26, pp. 182-189, 3 2001.
51. F. Nita, C. Mastail та G. Abadias, «Three-dimensional kinetic Monte Carlo simulations of cubic transition metal nitride thin film growth,» Phys. Rev. B, т. 93, № 6, p. 064107, 2 2016.
52. N. Cheimarios, D. To, G. Kokkoris, G. Memos та A. G. Boudouvis, «Monte Carlo and Kinetic Monte Carlo Models for Deposition Processes: A Review of Recent Works,» Frontiers in Physics, т. 9, p. 631918, 2021.
53. D. G. Sangiovanni, D. Edström, L. Hultman, V. Chirita, I. Petrov та J. E. Greene, «Dynamics of Ti, N, and TiN_x (x=1--3) admolecule transport on TiN(001) surfaces,» Phys. Rev. B, т. 86, № 15, p. 155443, 10 2012.
54. R. Mareus, C. Mastail, F. Nita, A. Michel та G. Abadias, «Effect of temperature on the growth of TiN thin films by oblique angle sputter-deposition: A three-dimensional atomistic computational study,» Computational Materials Science, т. 197, p. 110662, 2021.
55. S. Kim, H. An, S. Oh, J. Jung, B. Kim, S. K. Nam та S. Han, «Atomistic kinetic Monte Carlo simulation on atomic layer deposition of TiN thin film,» Computational Materials Science, т. 213, p. 111620, 2022.
56. S. Amaya-Roncancio, D. F. Arias-Mateus, B. Segura-Giraldo, J. D. la Roche та E. Restrepo-Parra, «Molecular dynamics simulation of the nanoindentation process in Cr/CrN and (Cr/CrN)₂ thin films,» Contemporary Engineering Sciences, т. 11, p. 4617–4635, 2018.
57. Q. Kang, G. Wang, Q. Liu, X. Sui, Y. Liu, Y. Chen, S. Luo та Z. Li, «Investigation for oxidation mechanism of CrN: A combination of DFT and ab initio molecular dynamics study,» Journal of Alloys and Compounds, т. 885, p. 160940, 2021.

58. J. Methary, R. Sathiyarayanan, R. Li та P. J. Stout, «Stoichiometry tuning of TaN films through ion treatment: Molecular dynamics study,» *Journal of Vacuum Science & Technology A*, т. 39, p. 062601, September 2021.
59. M. Nikraves, G. H. Akbari та A. Poladi, «A comprehensive study on the surface tribology of Ta thin film using molecular dynamics simulation: The effect of TaN interlayer, power and temperature,» *Tribology International*, т. 105, pp. 185-192, 2017.
60. S. S. Firouzabadi, K. Dehghani, M. Naderi та F. Mahboubi, «Numerical investigation of sputtering power effect on nano-tribological properties of tantalum-nitride film using molecular dynamics simulation,» *Applied Surface Science*, т. 367, pp. 197-204, 2016.
61. A. Pogrebnyak, V. Ivashchenko, O. Bondar, V. Beresnev, O. Sobol, K. Załęski, S. Jurga, E. Coy, P. Konarski та B. Postolnyi, «Multilayered vacuum-arc nanocomposite TiN/ZrN coatings before and after annealing: Structure, properties, first-principles calculations,» *Materials Characterization*, т. 134, pp. 55-63, 2017.
62. A. D. Pogrebnyak, D. Eyidi, G. Abadias, O. V. Bondar, V. M. Beresnev та O. V. Sobol, «Structure and properties of arc evaporated nanoscale TiN/MoN multilayered systems,» *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, т. 48, pp. 222-228, 2015.
63. E. Jiang, C. Sun, J. Li та Y. Liu, «The structures and magnetic properties of FeN films prepared by the facing targets sputtering method,» *Journal of Applied Physics*, т. 65, pp. 1659-1663, February 1989.
64. D. Heryadi та U. Schwingenschlögl, «Formation dynamics of FeN thin films on Cu(100),» *Chemical Physics Letters*, т. 523, pp. 78-82, 2012.
65. J. Zhu, G. Guo та J.-P. Wang, «Study of γ -Fe₄N Annealing Process Through Molecular Dynamics Modeling,» в *TMS 2022 151st Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings*, Cham, 2022.

66. T. Fu, X. Peng, C. Huang, D. Yin, Q. Li та Z. Wang, «Molecular dynamics simulation of VN thin films under indentation,» *Applied Surface Science*, т. 357, pp. 643-650, 2015.
67. U. Helmersson, S. Todorova, S. A. Barnett, J. Sundgren, L. C. Markert та J. E. Greene, «Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness,» *Journal of Applied Physics*, т. 62, pp. 481-484, July 1987.
68. T. Fu, X. Peng, C. Wan, Z. Lin, X. Chen, N. Hu та Z. Wang, «Molecular dynamics simulation of plasticity in VN(001) crystals under nanoindentation with a spherical indenter,» *Applied Surface Science*, т. 392, pp. 942-949, 2017.
69. T. Fu, X. Peng, Y. Zhao, T. Li, Q. Li та Z. Wang, «Molecular dynamics simulation of deformation twin in rocksalt vanadium nitride,» *Journal of Alloys and Compounds*, т. 675, pp. 128-133, 2016.
70. D. Edström, D. G. Sangiovanni, L. Hultman, I. Petrov, J. E. Greene та V. Chirita, «Large-scale molecular dynamics simulations of TiN/TiN(001) epitaxial film growth,» *Journal of Vacuum Science & Technology A*, т. 34, p. 041509, 6 2016.
71. R. A. Sait та R. B. M. Cross, «Synthesis and characterization of sputtered titanium nitride as a nucleation layer for novel neural electrode coatings,» *Applied Surface Science*, т. 424, pp. 290-298, 2017.
72. A. Goncharov, A. Yunda, I. Kolinko та O. V. Maksakova, «Structural regularities of the formation of nitride and boride coatings based on transition metals,» *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*, т. 27, pp. 31-52, 2023.
73. N. Cruz Hernández та J. Fdez. Sanz, «Interaction potentials from periodic density-functional theory calculations: Molecular-dynamics simulations of Au clusters deposited on the TiN (001) surface,» *The Journal of Chemical Physics*, т. 123, p. 244706, December 2005.
74. T. Iwasaki та H. Miura, «Molecular dynamics analysis of adhesion strength of interfaces between thin films,» *Journal of Materials Research*, т. 16, p. 1789–1794, 2001.

75. Z. H. Xu, L. Yuan, D. B. Shan та B. Guo, «A molecular dynamics simulation of TiN film growth on TiN(001),» *Computational Materials Science*, т. 50, pp. 1432–1436, 2011.
76. J. Li, J. Lin, Q. Ma, H. Luan, L. Zhu, R. Bai, G. Dong, D. Wang, Y. Guan та X. Zhang, «Molecular Dynamics Simulation of the Incident Energy Effect on the Properties of TiN Films,» *Coatings*, т. 13, p. 794, 2023.
77. H. Amini, P. Gholizadeh, E. Poursaeidi та J. Davoodi, «A molecular dynamics simulation of Ti–TiN multilayer deposition on FeCrNi(001) alloy substrate,» *Vacuum*, т. 193, p. 110519, 2021.
78. B. Lee and M. I. Baskes, “Second nearest-neighbour modified embedded-atom-method potential,” vol. 62, no. 13, pp. 8564–8567, 2000.
79. A. S. M. Miraz, N. Dhariwal, W. J. Meng, B. R. Ramachandran, and C. D. Wick, “Development and application of interatomic potentials to study the stability and shear strength of Ti/TiN and Cu/TiN interfaces,” *Materials & Design*, vol. 196, p. 109123, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.matdes.2020.109123.
80. I. Sa and B. Lee, “Modified embedded-atom method interatomic potentials for the Fe–Nb and Fe–Ti binary systems,” *Scripta Materialia*, vol. 59, no. 6, pp. 595–598, Sep. 2008, doi: 10.1016/j.scriptamat.2008.05.007.
81. B.-J. Lee, T.-H. Lee, and S.-J. Kim, “A modified embedded-atom method interatomic potential for the Fe–N system: A comparative study with the Fe–C system,” *Acta Materialia*, vol. 54, no. 17, pp. 4597–4607, Oct. 2006, doi: 10.1016/j.actamat.2006.06.003.
82. H.-K. Kim, W.-S. Jung, and B.-J. Lee, “Modified embedded-atom method interatomic potentials for the Fe–Ti–C and Fe–Ti–N ternary systems,” *Acta Materialia*, vol. 57, no. 11, pp. 3140–3147, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.actamat.2009.03.019.
83. M. R. Sørensen and A. F. Voter, “Temperature-accelerated dynamics for simulation of infrequent events,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 21, p. 9599, 2000, doi: 10.1063/1.481576.

84. Bouzakis, K.-D., Michailidis, N., Skordaris, G., Bouzakis, E., Biermann, D., & M'Saoubi, R. (2012). Cutting with coated tools: Coating technologies, characterization methods and performance optimization. *CIRP Annals*, 61(2), 703–723. <https://doi.org/10.1016/J.CIRP.2012.05.006>
85. Zhang, Xiaoman & Namakian, Reza & Meng, Andrew & Moldovan, Dorel & Meng, Wen. (2022). Size-dependent tensile failure of epitaxial TiN/Cu/TiN sandwich pillar structures: A combined experimentation – Atomistic simulation study. *Materials Science and Engineering A*. 10.1016/j.msea.2022.143889.
86. Rizali, S., Ling, C. L., Latif, A. F. A., Nur, U., Mat Yajid, M. A., Abdullah, N. S., & Wan Ali, W. F. F. (2022). AlCrN Coated WC by PVD at Various Deposition Temperatures. In *Key Engineering Materials* (Vol. 908, pp. 592–597). Trans Tech Publications, Ltd. <https://doi.org/10.4028/p-zivv73>
87. K. Bobzin, T. Brögelmann, C. Kalscheuer, T. Liang, High-rate deposition of thick (Cr,Al)ON coatings by high speed physical vapor deposition, *Surface and Coatings Technology*, Volume 322, 2017, Pages 152-162, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.034>.
88. Kumar, Ch sateesh & Patel, Saroj & Das, Anshuman. (2018). Experimental and numerical investigations o the temperature distribution in PVD AlTiN coated and uncoated Al₂O₃/TiCN mixed ceramic cutting tools in hard turning of AISI 52100 steel. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 338. 012021. 10.1088/1757-899X/338/1/012021.
89. Grigoriev S., Metel A., Voevodin A. A. Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings. 2004, vol. 155, pp. 147–154.
90. Grigoriev, S.N., Vereschaka, A.A., Fyodorov, S.V., Sitnikov, N.N. and Batako, A.D. (2016) Comparative Analysis of Cutting Properties and Nature of Wear of Carbide Cutting Tools with Multi-Layered Nano-Structured and Gradient Coatings Produced by Using of Various Deposition Methods. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 90, 3421-3435. <https://doi.org/10.1007/s00170-016-9676-z>

91. Zhang, Xiaoman & Namakian, Reza & Meng, Andrew & Moldovan, Dorel & Meng, Wen. (2022). Size-dependent tensile failure of epitaxial TiN/Cu/TiN sandwich pillar structures: A combined experimentation – Atomistic simulation study. *Materials Science and Engineering A*. 10.1016/j.msea.2022.143889.
92. Kumar, Ch sateesh & Patel, Saroj & Das, Anshuman. (2018). Experimental and numerical investigations o the temperature distribution in PVD AlTiN coated and uncoated Al₂O₃/TiCN mixed ceramic cutting tools in hard turning of AISI 52100 steel. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 338. 012021. 10.1088/1757-899X/338/1/012021.
93. Pogrebnyak A.D, Beresnev V.M., Ivasishin O.M., Rogoz V.M., Goncharov A.A. Application of micro- and nanoprobe to the analysis of small-sized 2D and 3D materials, nanocomposites, and nanoobjects. *Handbook of Modern Coating Technologies Advanced. Characterization Methods*. - Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2021. – Vol. 2. – P.177-261. <https://dokumen.pub/qdownload/handbook-of-modern-coating-technologies-applications-and-development-0444632379-9780444632371.html>
94. Dang, B.; Tian, T.; Yang, K.; Ding, F.; Li, F.; Wei, D.; Zhang, P. Wear and Deformation Performance of W/Ta Multilayer Coatings on Pure Cu Prepared by Double Glow Plasma Alloying Technique. *Coatings* **2020**, *10*, 926. <https://doi.org/10.3390/coatings10100926>
95. Louda, P.; Sharko, A.; Stepanchikov, D.; Sharko, A. Experimental and Theoretical Study of Plastic Deformation of Epoxy Coatings on Metal Substrates Using the Acoustic Emission Method. *Materials* **2022**, *15*, 3791. <https://doi.org/10.3390/ma15113791>
96. Puchi-Cabrera, E.S. & Staia, Mariana & Alain, Iost. (2015). A description of the composite elastic modulus of multilayer coated systems. *Thin Solid Films*. 583. 10.1016/j.tsf.2015.02.078.
97. K.V. Sreenivasa Rao, K.G. Girisha, R Pooja Shree, Manish Kumar, Effect of Surface Coatings on Thermal performance of steel Substrates, *Materials Today*:

Proceedings, Volume 4, Issue 9, 2017, Pages 10249-10253, ISSN 2214-7853, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.358>.

98. Grégory Abadias, Eric Chason, Eric Keckes, Marco Sebastiani, Gregory Thompson, et al.. Stress in thin films and coatings: Current status, challenges, and prospects. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2018, 36 (2), pp.020801. [ff10.1116/1.5011790](https://doi.org/10.1116/1.5011790). [ffhal-01942286f](https://doi.org/10.1116/1.5011790)

99. Alexandre Nicolas, Ezequiel E. Ferrero, Kirsten Martens, Jean-Louis Barrat. Deformation and flow of amorphous solids: An updated review of mesoscale elastoplastic models. 2018. [ffhal-01578189v2f](https://doi.org/10.1116/1.5011790)

100. Challab, Farhan Kamil, Jawad, Salah Kareem and Tawfiq, Maan Aabid. "Multilayer coating effects on the thermal conductivity of tools using an electric furnace technique**" *Journal of the Mechanical Behavior of Materials*, vol. 30, no. 1, 2021, pp. 285-291. <https://doi.org/10.1515/jmbm-2021-0031>

101. A. Goncharov, A. Yunda, E. Mironenko, D. Belous, L. Vasilyeva, "Effect of a Protective Coating on the Temperature Distribution in a Revolving Cutting Tool and the Cutting Tool Lifetime," *High Temp. Mater. Process.*, vol. 22, no. 4, pp. 279-291, 2018.

102. A. Goncharov, A. Yunda, E. Mironenko, L. Vasilyeva, D. Belous, "Effect of multilayer protective coating on the thermal field dynamics in the cutting tool during machining," *High Temp. Mater. Process.*, vol. 24, pp. 81–90, 2020.

103. A. Goncharov, D. Belous, A. Yunda, O. Khomenko, E. Mironenko, L. Vasilyeva, S. Goncharova, "Heat transfer processes in multilayer nanocomposites systems during cutting", *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, vol. 20, no. 2, pp. 385–422, 2022.

104. A. Goncharov, A. Yunda, I. Kolinko, O. Maksakova, "Structural regularities of the formation of nitride and boride coatings based on transition metals". *High Temp. Mater. Process.*, vol. 27, pp. 31–52, 2023.

105. A. Goncharov, O. Khomenko, A. Badalian, D. Belous, S. Goncharova, "Influence of Protective Nanocomposite Coatings on the State of Thermal and Strain

Fields in Cutting Plate,” *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii* 44(11), с. 1495-1508, 2022

106. Brahim Tlili, Corinne Nouveau, Michael J. Walock, M. Nasri, T. Ghrib. Effect of layer thickness on thermal properties of multilayer thin films produced by PVD. *Vacuum*, 2012, 86 (8), pp.1048-1056. fahal-01024475f

107. Bogolyubov N.N., Mitropolskiy Yu.A. *Asimptoticheskiye metody teorii nelineynykh kolebaniy.* – М.: Nauka, 1983.

108. Ahmetoglu M., Shamirzaev S.H., Gulyamov G., Dadamirzayev M., Gulyamov A.G. Change in the resistance of the semiconductor in the variable deformation field//*Rom. Journ. Phys.* – 2007. – Vol. 52, No 3-4. – P. 319-327.

109. Фазовые портреты деформационных эффектов на тензочувствительных плёнках Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 / С.Х. Шамирзаев, Г. Гулямов, М.Г. Дадамирзаев, Н.Ю. Шарибаев, А.Г. Гулямов // *Физическая инженерия поверхности.* — 2011. — Т. 9, № 1. — С. 68–71.

110. Antoszewski, Bogdan & Gaponova, Oksana & Tarellyk, Viacheslav & Myslyvchenko, Oleksandr & Kurp, Piotr & Zhylenko, Tetiana & Konoplianchenko, Ievgen. (2021). Assessment of Technological Capabilities for Forming Al-C-B System Coatings on Steel Surfaces by Electrospark Alloying Method. *Materials*. 14. 739. 10.3390/ma14040739.

111. A.V. Khomenko, D.S. Troshchenko, L.S. Metlov, Effect of stochastic processes on structure formation in nanocrystalline materials under severe plastic deformation // *Physical Review E.* – 2019. V. 100. P. 022110. <https://journals.aps.org/pre/abstract/10.1103/PhysRevE.100.022110>

112. A.V. Khomenko, I.A. Lyashenko, L.S. Metlov, Phase dynamics and kinetics of severe plastic deformation // *Metallofizika i Novejshie Tekhnologii*, Vol.30, No. 6, pp. 859-872 (2008) (in Russian).

113. A. Khomenko, D. Boyko, K. Khomenko, Atomistic tribological investigation of ultrathin layer of carbon disulfide between diamond surfaces // *Molecular Crystals*

and Liquid Crystals. – 2021. – V. 719, Iss. 1. – P. 1-10.
<https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1860531>

114. O. Mazur, K.-I. Tozaki, Y. Yoshimura, and L. Stefanovich, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 599: 127436 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.physa.2022.127436>.

115. A. D. Pogrebnjak, A. A. Bagdasaryan, A. Pshyk, and K. Dyadyura, “Adaptive multicomponent nanocomposite coatings in surface engineering,” *Phys.–Usp.*, vol. 60(6), pp. 586–607, June 2017.

116. P. E. Trofimenko, M. V. Naida, A. V. Khomenko. Formation of Liquid Film on a Static Film Former // *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii* (Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies). – V.18, No. 3. – P. 565–576 (2020).

117. A. Khomenko, M. Khomenko, B. Persson, K. Khomenko, Noise effect on ice surface softening during friction // *Tribology Letters*. – 2017. – V. 65, Iss.2. – Art.71.
<https://doi.org/10.1007/s11249-017-0853-5>.