

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ  
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

**Ахммад М. Махммуд Албу-Бадрі**

УДК 621.715.539.376

**ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА СТРУКТУРА  
ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ Ti, Al, Zr, Si i N**

01.04.07 – фізика твердого тіла

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового степеня  
кандидата фізико-математичних наук

Суми - 2013

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Сумському державному університеті Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України.

Науковий керівник – доктор фізико-математичних наук, професор  
**Погребняк Олександр Дмитрович,**  
Сумський державний університет,  
завідувач кафедри наноелектроніки.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор  
**Соболь Олег Валентинович,**  
Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»,  
завідувач кафедри матеріалознавства;

доктор технічних наук, старший науковий співробітник  
**Литвиненко Володимир Вікторович,**  
Інститут електрофізики та радіаційних  
технологій НАН України, м. Харків  
заступник директора інституту.

Захист відбудеться « \_\_\_ » квітня 2013 р. о 13<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 у Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус ЕТ, ауд. 236.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Сумського державного університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2.

Автореферат розісланий « \_\_\_ » березня 2013 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради

В.О. Журба

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Найбільш перспективним та таким, що інтенсивно розвивається, методом підвищення ефективності працездатності робочих поверхонь виробів є формування на інструментальних і конструкційних матеріалах зносостійких іонно-плазмових покриттів на основі нітридів і карбідів тугоплавких елементів. Однак у процесі досліджень з'ясувалося, що зазначені покриття мають недоліки, які обмежують перспективність їх застосування в промисловості. Покриття мають низьку термічну стійкість. При нагріванні нітриду титану до температури понад 820 К на поверхні покриття утворюється крихкий із низькою адгезією шар оксиду титану, який швидко знижує захисну здатність покриття. Недостатніми для сучасного рівня розвитку техніки і технологій виявилися механічні та триботехнічні властивості таких покриттів.

У даний час з'явився новий клас покриттів – нанокompозитні покриття із середнім розміром зерен до 100 нм, що формуються на основі нітриду титану легованого відповідними елементами та сполуками на основі тугоплавких металів. При цьому значно зростає об'ємна частка меж розділу кристалітів, внаслідок чого такі покриття часто проявляють унікальне поєднання фізико-механічних властивостей: високу твердість, зносостійкість, стійкість до окислювання і, одночасно, високий коефіцієнт пружного відновлення і низький коефіцієнт тертя. Серед існуючих технологій отримання зазначених покриттів застосовуються вдосконалені вакуумні іонно-плазмові методи. Сучасні технології осадження (іонно-плазмові методи з імпульсною ВЧ стимуляцією) характеризуються суттєвими перевагами відносно створення різноманітних покриттів функціонального призначення. Такі технології впливають на формування різного структурно-фазового складу покриттів. У процесі осадження формуються аморфні структури, зменшується розмір зерен, виникають нові хімічні сполуки, що дозволяє значно поліпшити фізико-механічні властивості синтезованих покриттів. Таким чином, дослідження процесів формування нанокристалічних покриттів методом іонно-плазмового осадження становить безсумнівний науковий і практичний інтерес.

Удосконалений спосіб модифікації поверхні твердого тіла дає можливість отримувати покриття з новими властивостями і таким чином підвищити експлуатаційні характеристики виробів. Отримання заданих характеристик покриттів оптимальним способом можливе лише при вивченні механізмів формування структури покриттів при осадженні. У науково-технічній літературі практично відсутні фізичні аспекти формування багатокомпонентних функціональних покриттів із застосуванням удосконалених іонно-плазмових методів осадження. Таким чином, актуальним на даний час, є вивчення шляхів застосування іонно-плазмових методів осадження для формування нанокompозитних покриттів на основі нітриду титану, та дослідження впливу легування покриття різними елементами та вивчення фізико-механічних і триботехнічних властивостей синтезованих покриттів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконувалася у відповідності з тематичними планами науково-дослідних робіт Сумського державного університету та у межах проекту Ф41/20-2011 ДФФД в Україні та Т11К-058 ДФФД з боку Білорусі за назвою «Назва проекту: Розробка фізико-технологічних основ формування багатокомпонентних наномікроструктурних захисних покриттів на основі Ti-Hf-Si-N; Zr-Ti-Si-N з високою твердістю  $\geq 40$  ГПа, термічною стабільністю  $\geq 1000^\circ\text{C}$  та високими фізико-механічними властивостями».

**Мета роботи і задачі досліджень.** Мета дисертаційної роботи полягає у розробці фізико-технологічних основ отримання твердих нанокompозитних покриттів на основі TiN легованих Al, Si і Zr, вивчення їх структурно-фазового складу, фізико-механічних і триботехнічних властивостей.

Для досягнення зазначеної мети були поставлені такі задачі:

1. Вивчити вплив фізичних параметрів осадження (тиск реакційного газу – азоту, суміші газів Ar/N; імпульсного ВЧ потенціалу зсуву та способу осадження) на елементний і фазовий склад покриттів TiN, Ti-Al-N, Ti-Si-N і Ti-Zr-Si-N.

2. Дослідити морфологію, елементний і структурно-фазовий склад отриманих покриттів.

3. Вивчити вплив структурно-фазового стану вказаних покриттів з нанокристалічною структурою на їх фізико-механічні властивості (адгезію до підкладки, твердість, модуль пружності) при різних температурах підкладки.

4. Дослідити вплив температури підкладки на триботехнічні характеристики покриттів TiN, Ti-Al-N, Ti-Si-N, Ti-Zr-Si-N при терті на повітрі.

**Об'єкт дослідження** – процеси формування структури та фазового складу, фізико-механічні властивості нанокompозитних покриттів, отриманих у нерівноважних умовах методами іонно-плазмового осадження.

**Предмет досліджень** – елементний і фазовий склад, структурний стан, механічні та триботехнічні характеристики покриттів TiN, Ti-Al-N, Ti-Si-N, Ti-Zr-Si-N.

**Методи дослідження:** вакуумно-дугове осадження, вакуумно-дугове осадження з імпульсною ВЧ стимуляцією; растрова електронна мікроскопія (РЕМ); електронно-іонна мікроскопія з мікроаналізом (EDAX); просвічуюча електронна мікроскопія (ПЕМ); атомно-силова мікроскопія (АСМ); метод резерфордівського зворотного розсіювання; PIXE-аналіз із використанням пучка позитронів, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС); рентгенофазовий аналіз; методи вимірювання мікро- та нанотвердості; склерометричні та триботехнічні випробування. Також для вивчення впливу іонно-плазмової обробки на адгезійну міцність покриття Ti-Zr-Si-N, перед нанесенням покриття підкладка оброблялася іонно-плазмовим методом: тліючим розрядом; іонним бомбардуванням; імпульсним ВЧ розрядом.

**Наукова новизна отриманих результатів:**

1. Вперше виявлено закономірності формування покриттів на основі TiN, Ti-Al-N, Ti-Si-N і Ti-Zr-Si-N. Встановлено оптимальні фізико-технологічні

параметри іонно-плазмових процесів з іонною стимуляцією, при яких створюються покриття із нанокристалічною структурою.

2. Вперше встановлено, що при формуванні покриттів методом вакуумно-дугового осадження з іонною стимуляцією відбувається зміна розміру кристалітів. Покриття Ti-Si-N і Ti-Zr-Si-N мають чітко виражену стовпчасту структуру з діаметром колон 10 – 25 нм і 0,1 мкм. При цьому кожне зерно розміром 0,1 мкм складається із субзерен із середнім розміром ~ 60 нм.

3. Вперше показано, що легування TiN такими елементами як Si, Al і Zr, в TiN призводить до формування твердих розчинів у покриттях, що значно змінює фізико-механічні властивості покриттів. Покриття на основі твердих розчинів Ti-Al-N, Ti-Si-N, Ti-Zr-Si-N мають високу твердість: для Ti-Al-N ( $H = 35,8$  ГПа,  $E = 372$  ГПа), для Ti-Si-N ( $H = 35$  ГПа,  $E = 286$  ГПа), для Ti-Zr-Si-N ( $H = 40,8$  ГПа,  $E = 392$  ГПа).

4. Вперше показано, що при високотемпературних триботехнічних випробуваннях на повітрі відбувається формування нового структурно-фазового стану поверхні. Покриття Zr-Ti-Si-N при температурі 773 К мають високу зносостійкість із низьким коефіцієнтом тертя ( $\mu = 0,58$ ) у порівнянні з покриттями TiN ( $\mu = 0,91$ ) та Ti-Si-N ( $\mu = 0,69$ ). Сформовані на поверхні шари дозволяють управляти процесами самоорганізації за рахунок підбору структури покриття, що дозволяє оптимізувати поверхню виходячи з критеріїв високої зносостійкості і низького коефіцієнта тертя.

**Практична значення отриманих результатів** полягає у розробці фізико-технологічних основ формування нанокompatитних покриттів на основі нітриду титану легованого алюмінієм, кремнієм, цирконієм з підвищеними експлуатаційними характеристиками. Практична цінність дисертаційної роботи полягає в тому, що отримані результати є науковою основою для вибору оптимальних технологічних режимів формування нанокompatитних покриттів з необхідними фізико-механічними характеристиками. Результати дисертаційного дослідження використовуються в навчальному процесі при вивченні курсу «Наноструктуровані покриття та наноматеріали», а також при виконанні курсових і дипломних робіт бакалаврів, спеціалістів та магістрів.

**Особистий внесок** здобувача полягає у самостійному аналізі літературних даних, написанні огляду за темою дисертаційного дослідження. Постановка мети і завдань роботи, вибір методів формування покриттів і методик їх досліджень, а також обговорення отриманих результатів проводилися спільно з науковим керівником проф., д. ф.-м. н. Погребняком А.Д. Дисертантом особисто проведено дослідження морфології поверхні і елементного складу, розшифровка дифрактограм та вимірювання твердості поверхні покриттів. Основні результати дисертаційної роботи отримані дисертантом самостійно та у співпраці зі співавторами.

При проведенні досліджень елементного складу за допомогою мікроаналіза дисертанту допомагав Д.О. Колесников (БелДУ, Росія), допомогу в здійсненні XRD-аналізу здійснював Данильченко С.М. із Інституту прикладної фізики НАН України, РОР-аналіз проводили в БДУ (під керівництвом проф. Ф.Ф.

Комарова, Білорусія). Вимірювання за допомогою AFM та наноіндентера також проводилися в ННЦ ХФТІ.

**Апробація результатів дисертації.** Основні наукові і практичні результати дисертаційної роботи доповідалися та опубліковані у матеріалах таких конференцій: Науково-технічні конференції викладачів, співробітників і студентів фізико-технічного факультету (2008, 2009, 2010); 3-я Міжнародна конференція «Кристалічні матеріали – 2010» (Харків, 2010); Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕЕ-2011» (Суми, 2011); 7th International Conference «New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation» (Zakopane, Poland, 2011); I-й науковий семінар «Сучасні проблеми наноелектроніки» (Суми, 2011); 1st International Conference Nanomaterials: Applications and Properties (Alushta, Ukraine); 10-та Міжнародна конференція «Плівки і покриття – 2011» (Санкт-Петербург, Росія).

**Публікації.** Основні результати дисертації опубліковані в 9 роботах, з них: 6 статей у спеціалізованих наукових журналах, 16 публікацій в матеріалах праць конференцій і збірниках тез доповідей на наукових конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаної літератури. Дисертація загальним обсягом 150 сторінок машинописного тексту, із них 100 сторінок основного тексту, 55 рисунків і 26 таблиць, список використаної літератури включає 145 джерел і розміщений на 16 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, її зв'язок з науковими програмами і темами, сформульовані мета й основні задачі досліджень, розкриті наукова новизна і практичне значення отриманих результатів і особистий внесок дисертанта, наведені дані про апробацію роботи, основні публікації автора та структуру дисертації.

У **першому розділі** «*Закономірності формування нанокристалічних покриттів іонно-плазмовими методами (літературний огляд)*» проаналізовані фізичні закономірності формування на основі тугоплавких сполук нанокompatитних покриттів іонно-плазмовими методами. У підрозділі 1.1. проаналізовані фізичні механізми створення покриттів с нанокристалічною структурою. Представлений сучасний стан проблеми модифікації поверхні шляхом застосування покриттів. Зміною концентрації легуючих елементів, тиску реакційного газу, напруги зміщення, яка подається до підкладки можливо керувати структурою та фазовим складом покриттів.

У підрозділі 1.2 розглянуто іонно-плазмові методи формування покриттів з нанокристалічною структурою. Описані особливості формування покриттів на основі тугоплавких металів вакуумно-дуговим і магнетронним методами. Застосування вакуумно-дугового методу нанесення покриттів видається перспективним зважаючи на можливість у широких межах регулювати всі параметри процесу осадження плівок. У підрозділі 1.3 проаналізовано фізико-механічні властивості

покриттів із нанокристалічною структурою. Показано, що при формуванні покриттів на основі нітридів тугоплавких металів необхідна висока активність азоту і температура нанесення (773 – 873 К), при цьому азот повинен забезпечувати високий термодинамічний рух, щоб фазова сегрегація з контрольованою швидкістю дифузії протікала досить швидко у процесі нанесення покриттів.

У другому розділі «Обладнання, методи формування та дослідження нанокompatних покриттів» викладені методи одержання, обробки та дослідження характеристик і властивостей покриттів. Матеріали, які використовувалися у роботі для формування покриттів, описані у підрозділі 2.1. Для отримання покриттів в якості катодів застосовувалися такі матеріали: для покриттів Ti-Al – титан, марки VT-1-00 і алюміній A999; для Ti-Si – титан, марки VT-1-00 і кремній марки Kp00; для Zr-Ti-Si – титан, марки VT-1-00, цирконій, отриманий методом вакуумної плавки і кремній марки Kp00. В якості реакційного газу при нанесенні покриттів використовувався газоподібний азот. Підкладки, на які осаджувалися покриття, мали форму дисків діаметром 20 ÷ 25 мм, висотою 3 ÷ 4 мм із сталі Ст3 і нержавіючої сталі X18H10T.

У підрозділі 2.2. описані характеристики технологічного комплексу створеного на базі вакуумно-дугової установки «Булат-3Т», та приведена схема імпульсного ВЧ генератора. При вмиканні ВЧ генератора через розділову ємність на навантаженні з'являється постійна складова детектована плазмою ВЧ напруги, що забезпечує бомбардування поверхні підкладки іонами плазми.

Методи дослідження структури, фазового та елементного складу покриттів розглянуті у підрозділі 2.3. Морфологія поверхні та хімічного складу вивчалися за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-103М з мікроаналізатором. Морфологія поверхні і поперечні перерізи покриттів додатково вивчалися методами рентгеноспектрального мікроаналізу за допомогою електронно-іонно-скануючого мікроскопа Quanta 200 3D, оснащеного мікроаналізатором EDAX. Дослідження розподілу концентрації елементів у поверхневих шарах комбінованих покриттів проводилося методом резерфордівського зворотного розсіювання (РЗР). Структура і процеси фазових перетворень досліджувалися на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 у фільтрованому випромінюванні  $\text{Cu-K}_\alpha$ .

У підрозділі 2.4 приведені методики за допомогою яких досліджувалися механічні характеристики покриттів. Мікротвердість покриттів визначалася на мікротвердомірі MVD 402. Випробування твердості проводилися тригранним індентором Берковича нанотвердоміром Nano Indentor-II. Також, визначення механічних характеристик (а саме нанотвердості) проводилося на вдосконаленому приладі Nano Indenter G200, виробництва MTS Systems USA з використанням алмазної тригранної піраміди Берковича з радіусом затуплення при вершині близько 20 нм. Точність вимірювання глибини відбитка становила  $\pm 0,04$  нм.

Підрозділ 2.5 присвячено опису трибологічних випробувань. Вимірювання зношування відбувалися на установці СМЦ-2 за схемою «площина-циліндр».

Із використанням високотемпературної автоматизованої машини тертя (High-temperature Tribometer, CSM Instruments, Швейцарія) визначався коефіцієнт тертя і швидкість зношування покриттів та контртіла при температурах 570 К та 770 К.

Вимірювання профілю поверхні здійснювалося за допомогою профілометра моделі Surtronic 25 шляхом визначення вертикального відхилення алмазного наконечника (шупа), який переміщується з постійною швидкістю в умовах механічного контакту зі зразком. Дослідження адгезійної/когезійної міцності, стійкості до дряпання і визначення механізму руйнування покриттів проводилися за допомогою скретч-тестера REVETEST (CSM Instruments).

**У третьому розділі** «Дослідження елементного, фазового складу і морфології поверхні покриттів з нанокристалічною структурою, отриманих іонно-плазмовими методами» наведені та проаналізовані результати експериментальних досліджень морфології, елементного і фазового складу покриттів на основі TiN; Ti-Al-N; Ti-Si-N та Ti-Zr-Si-N, отриманих вакуумно-дуговим методом при безперервному осадженні та із застосуванням імпульсного ВЧ осадження. У підрозділі 3.1 досліджувалися морфологія поверхні та елементний склад покриттів TiN, Ti-Al-N; Ti-Si-N, отриманих вакуумно-дуговими методами. На рис. 1 приведені зображення ділянок поверхні покриттів TiN і Ti-Al-N.

Морфологія поверхні та поперечна структура досліджених конденсатів мають загальні закономірності незалежно від складу матеріалів, що випаровувалися (катодів). Однак розмір кристалітів у поперечному зламі конденсату в разі сплаву істотно менший. Застосування імпульсної ВЧ стимуляції у методі вакуумно-дугового осадження при синтезі покриттів призводить до змін на субструктурному рівні сформованих кристалітів.

Елементний склад покриття TiN, отриманого за допомогою безперервного осадження має такий склад: N – 33,24 ат. %; O<sub>2</sub> – 31,38 ат. %; Ti – 35,37 ат. %. Застосування імпульсного ВЧ осадження призводить до зміни складу покриття: Ti – 44,6 ат. %, N – 53,5 ат. %, O<sub>2</sub> – 1,3 ат. %, C – 0,6 ат. %. Зростання вмісту атомів азоту пов'язано із ВЧ іонізацією, що стимулює протікання хімічної реакції утворення нітриду титану.

Покриття на основі Ti-Al-N формувалися вакуумно-дуговим методом шляхом розпилення катода такого складу: Ti – 85 ат. % і Al – 15 ат. %. Концентрація елементів у покритті становила: азоту – 43,36 ат. %, алюмінію – 3,84 ат. %, титану – 52,80 ат. %. При подачі імпульсного ВЧ потенціалу концентрація елементів змінилася таким чином: N – 47,12 ат. %; Al – 0,84 ат. %; Ti – 51,96 ат. %. Результати дослідження елементного складу покриттів на основі Ti, Si і N наведені на рис. 2. Із мікроаналізу, проведеного на поверхні покриття, випливає, що концентрація титану становить близько 74 ат. %, концентрація азоту  $\approx$  21 ат. % при концентрації Si близько 2,5 ат. %. Вивченню елементного складу та морфології поверхні нанокompatитних покриттів на основі Zr, Ti, Si і N присвячено підрозділ 3.2. Для дослідження особливостей формування структурно-фазового стану багатокомпонентних покриттів на основі Zr, Ti, Si і N були використані два катода. Перший катод містить елементи в складі: Ti – 78 ат. %; Zr – 10 ат. %; Si – 12 ат. %, а другий катод – Zr – 65 ат. %; Ti – 25 ат. %; Si – 10 ат. %. Перша серія зразків була отримана випаровуванням катода з визначальним вмістом атомів цирконію при параметрах осадження  $U_{zc} = -200$  В,  $P = 0,7$  Па. За даними елементного мікроаналізу покриття першої серії містять у середньому 2,1 – 2,3 ат. % кремнію, 4,4 – 4,7 ат. % титану, 56 – 59 ат. % цирконію.



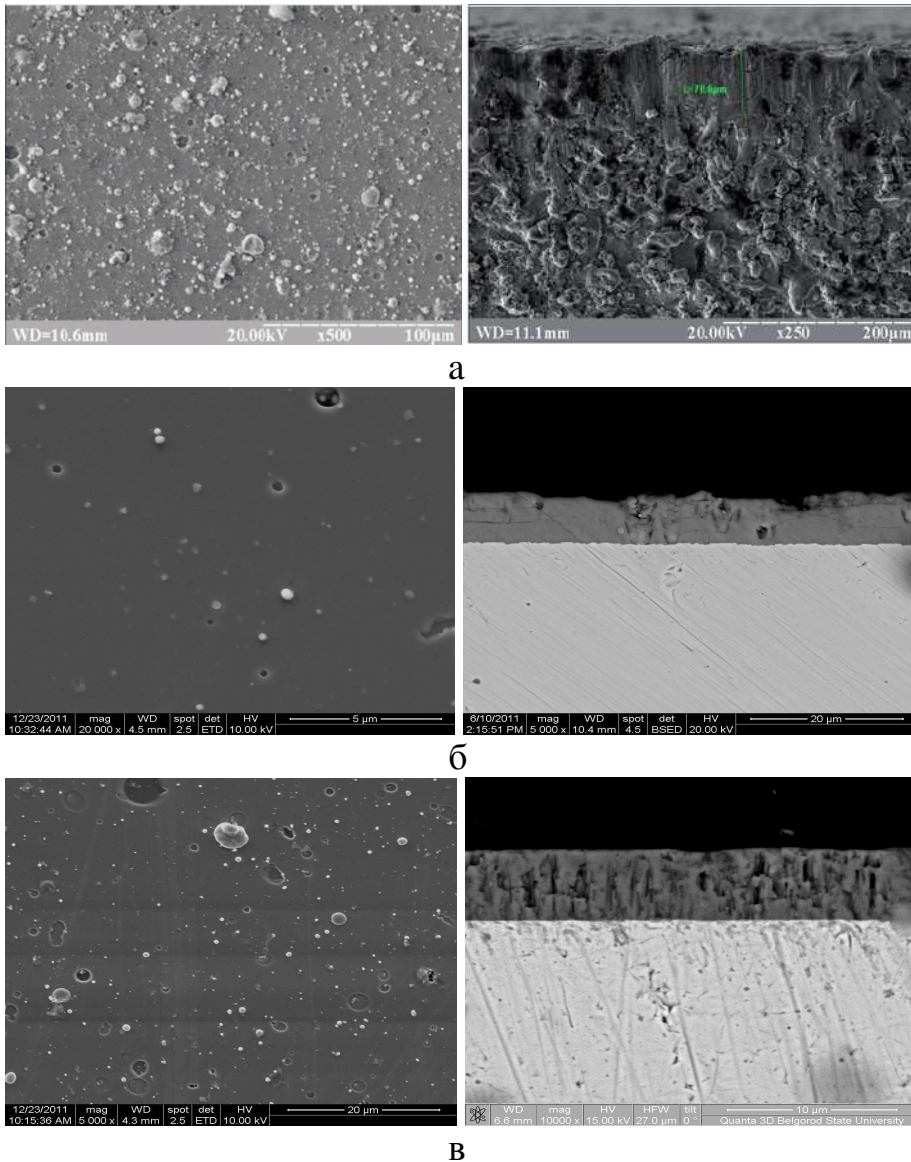


Рис. 1. Мікрознімки загального вигляду поверхні та поперечного перетину покриттів: а – TiN, яке отримане при безперервному осадженні; б – TiN, яке отримане при імпульсному ВЧ осадженні; в – Ti-Al-N, яке отримане при імпульсному ВЧ осадженні

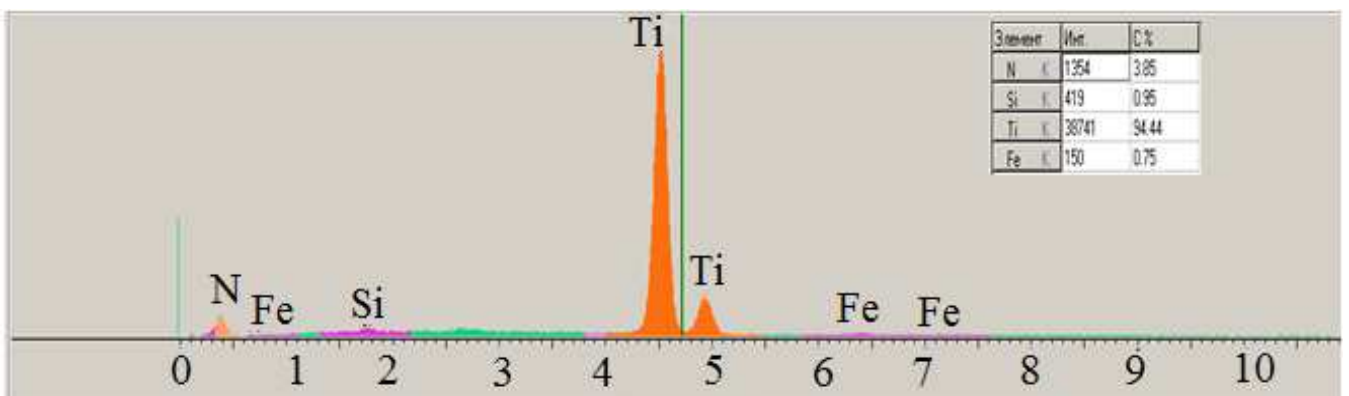


Рис. 2. Енергодисперсійний спектр покриттів на основі Ti, Si та N, які отримані методом вакуумно-дугового осадження із застосуванням ВЧ стимуляції:  $U_{zc} = -200$  В,  $P = 0,3$  Па

У порівнянні зі складом елементів мішені найбільше відносне збіднення за атомам, що утворюють покриття, характерне атомам кремнію. Вміст атомів азоту при імпульсному потенціалі зміщення  $U_{zc} = -200$  В дещо підвищується, досягаючи 6,4 – 7,8 мас. %, що відповідає  $35 \div 41$  ат. %. Для зразків другої серії відносне збіднення атомами кремнію відбувається ще значніше, призводячи до середнього складу 1,5 – 1,7 ат. % кремнію, 7,5 – 8,8 ат. % титану, 89,5 – 91 ат. % атомів цирконію. Також підвищується і середнє значення атомів азоту, що потрапляють з розпиленої атмосфери, вміст яких у конденсаті стає близьким за стехіометричним  $XN$  (де  $X = Zr+Si+Ti$ ) складом. Це пов'язано, з ефективною взаємодією атомів титану з атомами азоту, у приповерхній області, через те, що відбувається збільшення вмісту атомів титану у порівнянні з кремнієвими у конденсатах другої серії, отриманих при вищому тиску  $N_2$ . Аналіз нанокompatитних покриттів на основі Ti, Si і N і Zr, Ti, Si та N, що містять кремній як легуючий елемент, отриманих методом вакуумно-дугового осадження із застосуванням імпульсної ВЧ стимуляції свідчить про істотне збіднення покриттів кремнієм.

У підрозділі 3.3 вивчався фазовий склад нанокompatитних покриттів на основі TiN; Ti-Al-N; Ti-Si-N та Ti-Zr-Si-N. Результати рентгеноструктурного аналізу покриттів на основі нітриду титану наведені у табл. 1.

Таблиця 1

## Фізичні параметри покриттів TiN

Параметр	Вакуумно-дугове осадження	Імпульсне ВЧ осадження
Параметр кристалічної ґратки, нм	$0,42603 \pm 0,0141$	$0,42599 \pm 0,0173$
$\Delta a/a$ , %	0,38	0,24
Розмір областей когерентного розсіювання, нм	$10,5 \div 12$	$9 \div 10$

На рис. 3 наведені двовимірні та тривимірні зображення поверхні TiN, які були отримані за допомогою атомно-силової мікроскопії.

Режим осадження з імпульсною ВЧ стимуляцією забезпечує більш дрібнокристалічну структуру, середній розмір нанокристалітів близько (9 – 10) нм. Сполуки, сформовані на поверхні покриття TiN (глибина 10 нм) визначалися методом РФЕС. На рис. 4 приведений спектр РФЕС для піків Ti 2p, N 1s і O 1s.

Для інтерпретації спектральних даних РФЕС застосувалася апроксимація фотоелектронних і оже-ліній функціями Гаусса-Лорентца. Визначалася ширина піків, інтенсивність і інтегральна інтенсивність. Для всіх досліджених зразків 1s стан азоту з енергією зв'язку 399,0 – 400,6 еВ можна віднести до адсорбованого атомарного азоту (398,3 – 399,4 еВ), або адсорбованої молекули NO (400,0 – 401,6 еВ). 1s лінія кисню має три компоненти з енергіями зв'язку в межах 531,6 – 535,4 еВ які можуть відноситися до O- і OH- (531,7 еВ), а також до адсорбованої води (533,3 еВ).

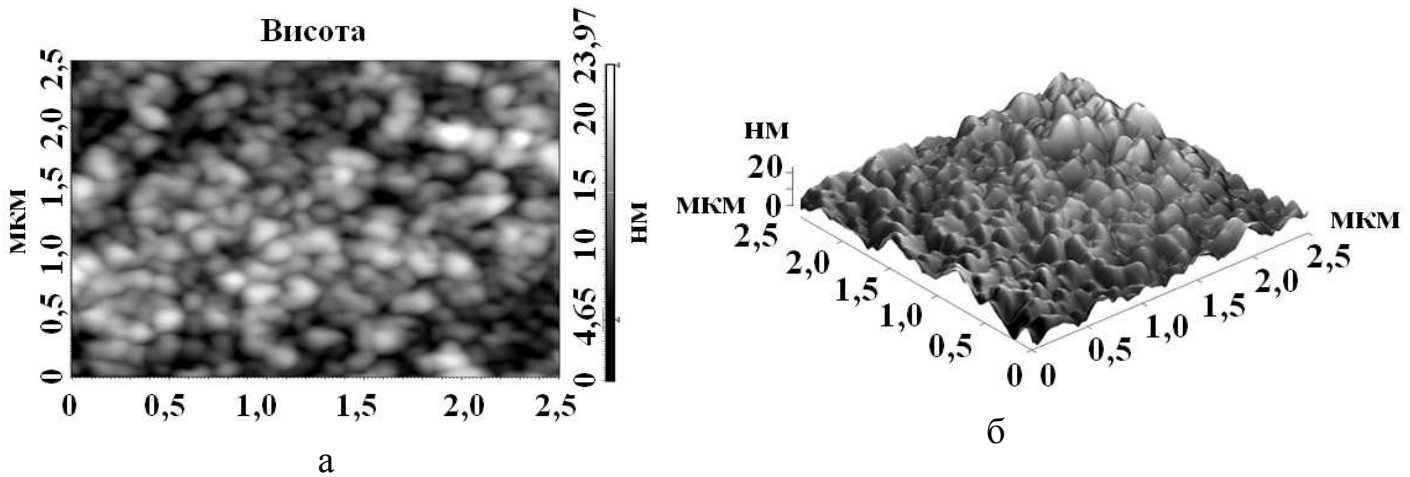


Рис. 3. Морфологія поверхні покриття TiN, отриманого вакуумно-дуговим методом : а – двовимірне AFM зображення; б – тривимірне AFM зображення

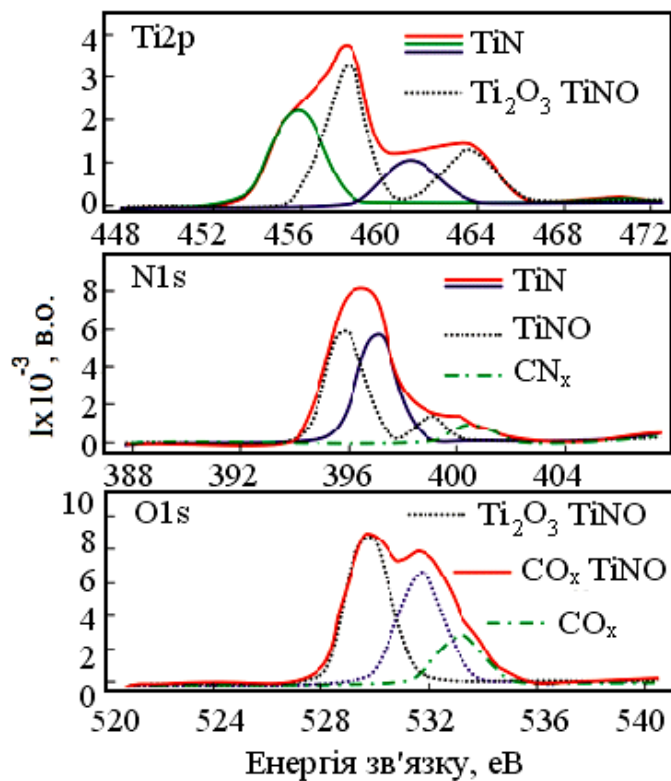


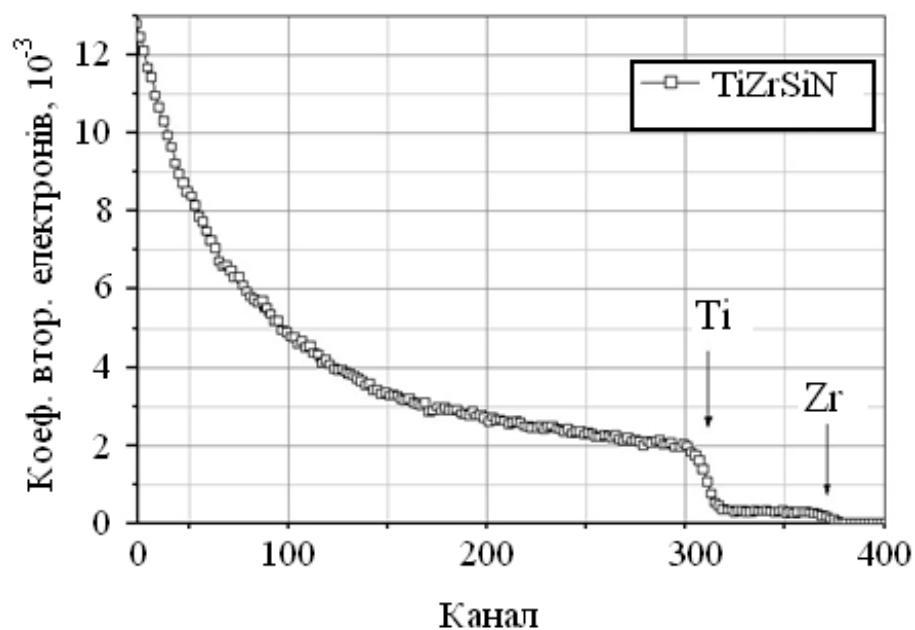
Рис. 4. РФЕС спектри, зняті з поверхні покриттів TiN

Аналіз дифрактограм від покриттів Ti-Al-N, отриманих шляхом розпилення суцільнолитого катода свідчить, що покриття складаються з основної фази  $Ti_{1-x}Al_xN$  з кубічною ґраткою B1 типу NaCl. Результати досліджень свідчать, що у процесі осадження із застосуванням імпульсної ВЧ обробки формується нанокристалічна структура з розміром кристалітів 12 – 15 нм. При потенціалі зсуву  $U_{zc} = -200$  В формується текстура (111) у площині формування покриття, при цьому параметр кристалічної ґратки становить 0,4273 нм.

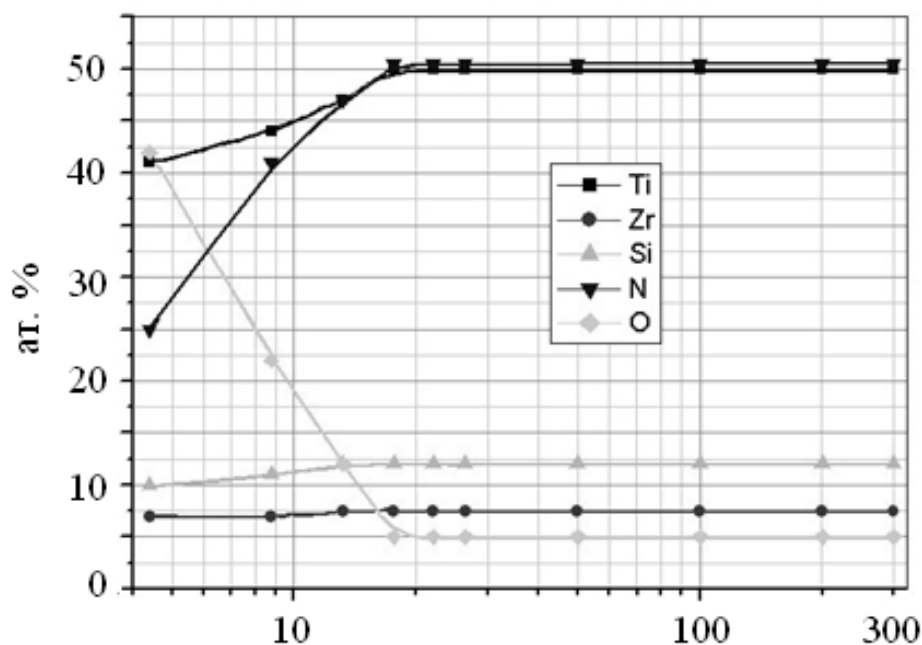
Покриття на основі Ti-Zr-Si-N (товщина покриттів  $\sim 3,2$  мкм), нанесених на підкладку зі сталі X18H10T, були дослідженні за допомогою Результати

Резерфордівського зворотного розсіювання аналізу, а також теоретичне моделювання пошарового елементного складу наведені на рис. 5.

Для покриттів на основі Ti-Zr-Si-N як для першої серії зразків, так і для другої серії у всьому дослідженому інтервалі тисків і потенціалів зсуву, за рентгенограмами явно визначаються дифракційні рефлекси, що відносяться до твердого розчину (Zr, Ti)N на основі ZrN з кубічною ґраткою типу NaCl.



а



б

Рис. 5. Результати аналізу зразку Ti-Zr-Si-N: а – спектри POP; б – результати моделювання пошарової концентрації елементів плівки Ti-Zr-Si-N

У четвертому розділі «Механічні та адгезійні властивості покриттів TiN; Ti-Al-N; Ti-Si-N; Ti-Zr-Si-N» проведено дослідження твердості покриттів методом наноіндентування при навантаженні 10 мН із глибиною інформативного шару 110 – 150 нм. У підрозділі 4.1 досліджувалися механічні характеристики покриттів TiN; Ti-Al-N і Ti-Si-N, які отримані іонно-плазмовими методами. За результатами досліджень поверхневого шару покриття Ti-Si-N товщиною 3,2 мкм, яке нанесене на поліровану поверхню підкладки зі сталі Х18Н10Т, при розпиленні суцільнометалевої мішені Ti із вмістом 8 ат. % Si, має максимальне значення твердості  $H = 38$  ГПа, середнє значення твердості становить  $H_{cp} = 35$  ГПа, модуль пружності становить  $E = 286 \pm 18$  ГПа. При випробуваннях нанокомпозитного покриття Ti-Al-N встановлено, що модуль пружності має значення  $E_{cp} \sim 372 \pm 1$  ГПа при середньому значенні твердості  $H_{cp} = 35,8 \pm 1,8$  ГПа (рис. 6).

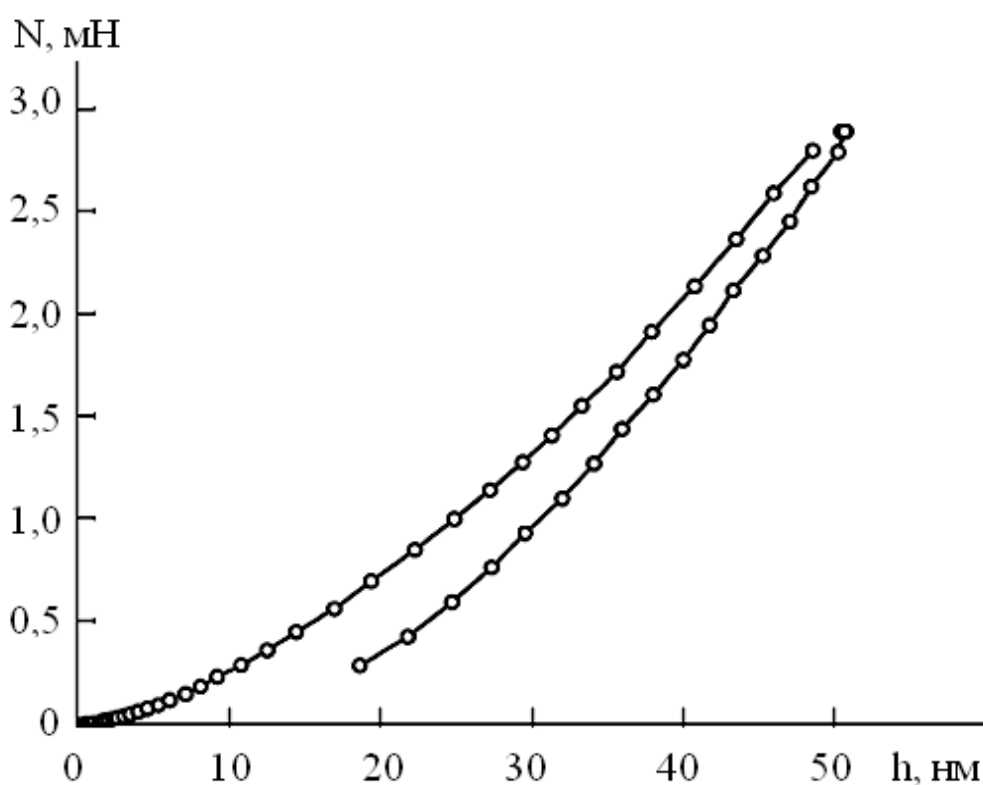


Рис. 6. Криві навантаження (розвантаження) індентора при наноіндентуванні покриттів Ti-Al-N, які отримані при  $P = 0,7$  Па і  $U_{zc} = 200$  В

Дослідженню механічних властивостей покриттів на основі Zr, Ti, Si та N присвячено підрозділ 4.2. Результати наноіндентування зразків першої серії покриття, синтезованого розпиленням суцільнолитого катода (Zr – 78 ат.%, Ti – 10 ат. %, Si – 12 ат. %) дали середні значення твердості  $H_{cp} = 32,4$  ГПа при середньому модулі пружності  $E_{cp} = 333$  ГПа ( $U_{zc} = -100$  В,  $P = 0,3$  Па).

При режимах осадження  $U_{zc} = -100$  В,  $P = 0,3$  Па значення твердості становило  $H_{cp} = 33,5$  ГПа (табл. 2), тобто зростало у порівнянні з першою серією. При цьому також, зростало значення модуля пружності до  $E_{cp} = 396$  ГПа.

Таблиця 2

### Механічні характеристик покриттів на основі Zr, Ti, Si та N

Характеристики	Перша серія		Друга серія	
	$U_{zc} = -100$ В, $P = 0,3$ Па	$U_{zc} = -200$ В, $P = 0,3$ Па	$U_{zc} = -100$ В, $P = 0,3$ Па	$U_{zc} = -200$ В, $P = 0,3$ Па
$H$ , ГПа	32,4	33,4	39,1	40,8
$E$ , ГПа	333	396	482	562

Отримані результати дослідження механічних свідчать про зростання твердості до  $H = 40,8$  ГПа і модуля пружності до  $E = 562$  ГПа. Слід також зазначити, що для другої серії зразків характерна найбільш сильна текстура росту (111). При цьому в порівнянні з меншим потенціалом зміщення спостерігається зменшення розкиду за даними наноіндентування, що свідчить про вищу однорідність покриття за механічними властивостями.

Підвищення тиску реактивної (азотної) атмосфери супроводжується зниженням ступеня якості текстури у покриттях, що позначається на твердості пониженням середнього значення твердості до  $H_{cp} = 36$  ГПа і, особливо, проявляється в зменшенні модуля пружності до  $E_{cp} = 433$  ГПа.

У підрозділі 4.3 методом склерометричних досліджень вивчалася адгезійна міцність покриттів до підкладки. Для отримання достовірних результатів проведено нанесення двох подряпин на кожен зразок. Фіксувалися такі основні критичні навантаження за змінюванням кривих залежності коефіцієнта тертя й акустичної емісії від навантаження скрайбування:  $L_{C2}$  – вказує на момент виникнення когезійного руйнування покриття;  $L_{C3}$  – характеризує пластичне стирання покриття (адгезійне руйнування).

У табл. 3 наведено результати адгезійних випробувань зразків покриття на основі Zr, Ti, Si і N першої та другої серій для порівняння з покриттями синтезованими на основі TiN.

Таблиця 3

### Результати адгезійних випробувань покриттів

Навантаження, середня по двох вимірах, $H$	1 серія	2 серія	TiN
$L_{C1}$ – слід від індентора	14,7	13,31	15,85
$L_{C2}$ – початок появи тріщин	21,08	20,51	22,9
$L_{C3}$ – пластичне вдавлювання індентора в підкладку з відшаровуванням покриття	45,3	45,2	41,5

Вивченню впливу іонно-плазмової обробки на адгезійну міцність багатокомпонентного покриття Ti-Zr-Si-N присвячений підрозділ 4.4. На рис. 7 приведені фотографії поверхні покриттів з подряпинами після склерометричних вимірювань.

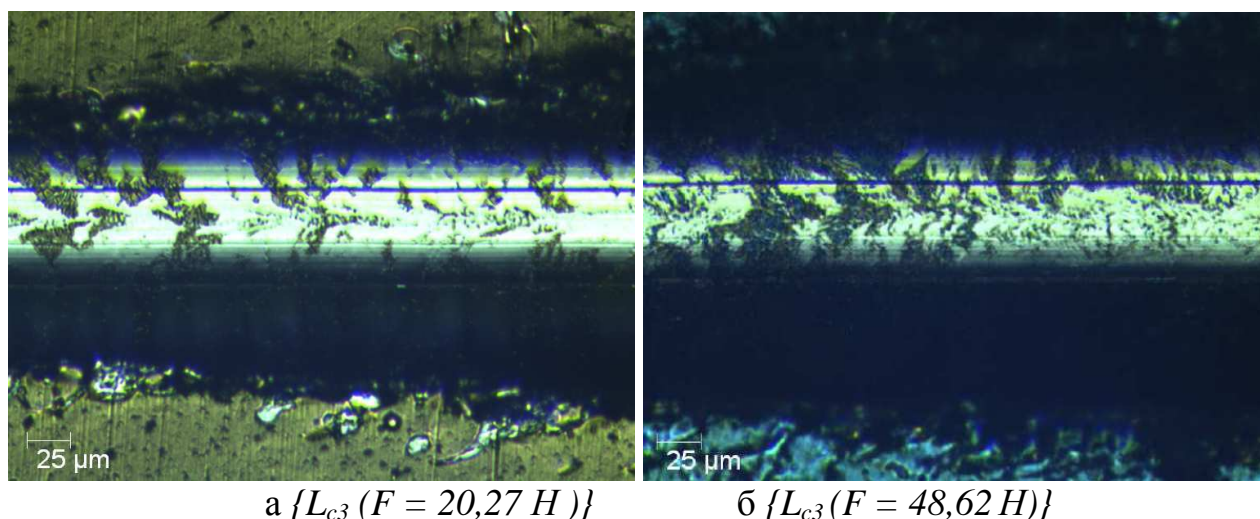


Рис. 7. Характерний вид руйнування покриттів Ti-Zr-Si-N: а – обробка тліючим розрядом; б – обробка імпульсним ВЧ розрядом

Дослідження впливу іонно-плазмової обробки поверхні підкладки на адгезійну міцність покриття Zr-Ti-Si-N показало, що обробка імпульсним ВЧ розрядом сприяє підвищенню адгезійної міцності покриття приблизно у 2 рази у порівнянні з обробкою тліючим розрядом.

У п'ятому розділі «Триботехнічні характеристики нанокompatитних покриттів» досліджується вплив умов осадження нанокompatитних покриттів на їх триботехнічні характеристики. У підрозділі 5.1 розглянуто фізико-технологічні фактори, що впливають на фрикційні характеристики покриттів. Розроблені покриття мають задовольняти таким вимогам: висока адгезійна міцність по відношенню до підкладки, висока когезійна міцність, низька зношувальна здатність, низьку здатність злипання із матеріалом контртіла, висока зносостійкість та хороший рівень припрацьовуваності, невеликий і стабільний коефіцієнт тертя. Підрозділ 5.2 присвячено дослідженню триботехнічних характеристик покриттів на основі систем TiN, Ti-Al-N і Ti-Si-N. Покриття товщиною 3,0 мкм TiN, Ti-Al-N і зразки без покриттів випробовувалися на зносостійкість на машині тертя СМЦ-2 за схемою «площина - циліндр» при швидкості ковзання 1,3 м/с та навантаженні 0,1 Н протягом години із застосуванням технічного вазеліну. За контртіло застосовувалися зразки – диски діаметром 40 мм із сталі 45 (HRC 41-43). Результати випробувань покриттів Ti-Al-N, нанесених на сталь Р6М5 (HRC 58) наведені в табл. 4. Згідно з результатами випробувань (табл. 4) покриття Ti-Al-N характеризуються вищою зносостійкістю у порівнянні зі сталю Р6М5. У тонких поверхневих шарах під впливом фізико-хімічних процесів відбувається утворення плівок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Питоме об'ємне зношування зразків з покриттями, нанесеними на сталь Р6М5**

Зразки	Питомий об'ємний знос, мм <sup>3</sup> /м
Сталь Р6М5	$5 \cdot 10^{-5}$
Сталь + Ti-Al-N, алюмінію 6 мас. %	$5 \cdot 10^{-6}$

У підрозділі 5.3 проведено дослідження фрикційних властивостей покриттів Zr-Ti-Si-N (товщина 3,0 мкм) у процесі сухого тертя при температурах 573 К і 773 К у порівнянні з покриттями TiN та Ti-Si-N. Як контртіло застосовувалися кульки діаметром 6 мм, виготовлені із спеченого сертифікованого матеріалу Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Навантаження становило 3,0 Н, швидкість ковзання 10 см/с. При температурі випробувань 573 К для покриттів на основі Ti-Si-N і Zr-Ti-Si-N спостерігалось зниження зношування покриттів, а зношування контртіла зростало. Покриття на основі Zr-Ti-Si-N при температурі 773 К характеризуються підвищеною зносостійкістю і нижчим коефіцієнтом тертя у порівнянні з покриттями на основі TiN. Даний результат пояснюється зміною умов протікання процесів, які відбуваються у зоні контакту покриття та контртіла за рахунок утворення нової структури поверхневих шарів.

Методом рентгеноструктурного аналізу (рис. 8) досліджено доріжки тертя після високотемпературних випробувань.

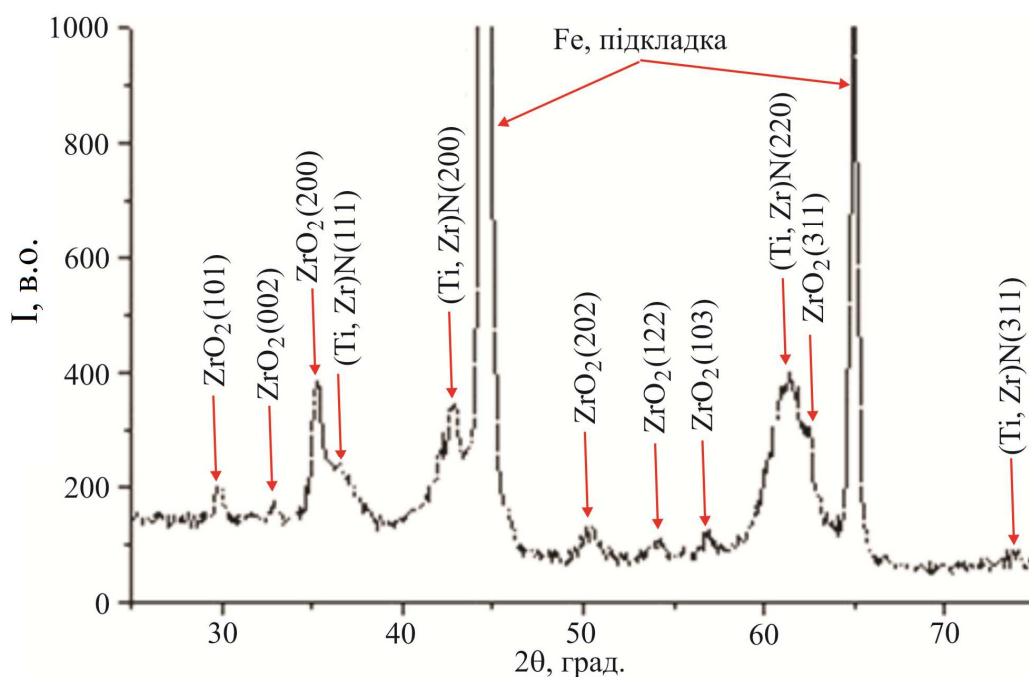


Рис. 8. Фрагмент рентгенограми від зразків з покриттям Zr-Ti-Si-N після тертя при температурі 773 К



На поверхні доріжок тертя присутні оксиди  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  та нітриди  $TiN$ ,  $Si_3N_4$ , а також твердий розчин  $(Zr, Ti)N$ . У відмінності від тертя при кімнатній температурі, високотемпературне тертя забезпечувало більш інтенсивне окислення і подальше відновлення зруйнованих оксидних плівок.

Трибологічне окислення є важливим і сприятливим процесом в умовах високотемпературного тертя і відбувається воно далеко від рівноважного стану. Можна виділити деякі особливості цього процесу в порівнянні зі звичайним ізотермічним окисленням. Трибологічне окислення  $Ti-Si-N$  і  $Zr-Ti-Si-N$  покриттів має своїм результатом структурну адаптацію поверхневих шарів до важких умов високотемпературного тертя. Така адаптація являє собою процес, що ґрунтується на явищі самоорганізації, в результаті якого відбувається підвищення зносостійкості.

Такою здатністю характеризуються покриття, які проявляють адаптивні характеристики в умовах високотемпературного тертя. Кисневмісні сполуки на металевій основі, які утворюються у процесі тертя, можуть діяти як екран, що захищає поверхню від зношування. Слід, також, мати на увазі, що сприятливий вплив трибохімічних процесів на антифрикційні властивості має місце лише до певного рівня характеристик тертя. Встановлено, що зношування не можливо пов'язувати з однією якоюсь властивістю окисної плівки. Необхідно враховувати комплекс таких характеристик, як міцність, крихкість, твердість, міцність зчеплення окисної плівки з поверхнею основного металу.

## ВИСНОВКИ

Результати досліджень, отримані при виконанні дисертаційної роботи, дали можливість вирішити науково-технічну задачу, яка полягала у розробці фізико-технологічних основ створення покриттів, що формуються в умовах імпульсного ВЧ стимульованого бомбардування. Визначено структурно-фазові, механічні та триботехнічні характеристики покриттів. Основні результати дисертаційної роботи сформульовані у вигляді загальних висновків:

1. Проаналізовано вплив фізико-технологічних параметрів осадження: (тиск парціального газу (азоту), імпульсного ВЧ потенціалу зміщення) на процес формування нанокристалічних покриттів. Упровадження імпульсного ВЧ потенціалу у процес осадження дозволяє зменшити розмір нанокристалітів (ОКР) для  $TiN$  від 60 нм до 25 нм, для  $ZrN$  від 80 нм до 10-15 нм. Покриття на основі  $Zr$ ,  $Si$  і  $N$  та  $Ti$ ,  $Si$  і  $N$  утворенні з кристалітів двох фаз  $ZrN$  и  $TiN$ . Розмір кристалітів  $TiN$  складає 25 нм, а кристалітів  $ZrN$  – не перевищує 10 нм.

2. Досліджено особливості структурно-фазового стану покриттів на основі  $Zr$ ,  $Ti$ ,  $Al$ ,  $Si$ , та  $N$ , отриманих методом вакуумно-дугового осадження із застосуванням імпульсної ВЧ стимуляції. Підвищення ВЧ напруги від -100 В до -200 В призводить до ефективнішого захоплення атомів азоту у приповерхневій області формованого покриття, що стимулює інтенсивне протікання хімічної реакції утворення нітридів. При цьому в результаті балістичного розпилення легких атомів відбувається істотне збіднення ними синтезованого покриття.

3. Умови формування нанокompatитних покриттів на основі Zr, Ti, Si і N спричиняє підвищення деформації ґратки кристалітів, яка визначає розвиток у плівках стискуючих напруг, величиною до 9 ГПа. Підвищення імпульсного ВЧ потенціалу зміщення від -100 В до -200 В спричиняє формування текстури (111) у площині осадження покриттів.

4. Доведено, що застосування імпульсної ВЧ стимуляції є дійовим методом який забезпечує підвищення адгезійної міцності покриттів з підкладкою. Для покриттів на основі Zr, Ti, Si і N, нанесених на підкладку із сталі X18H10T без застосування ВЧ стимуляції, перші тріщини  $L_{C2}$  формуються при  $F = 15,08$  ГПа, адгезійне руйнування відбувається при навантаженні  $F = 41,5$  ГПа і при застосуванні ВЧ стимуляції  $L_{C2}$   $F = 22,9$  ГПа, а руйнування – при  $F = 48,84$  ГПа.

5. Виявлено кореляцію між елементним складом, мікроструктурою і механічними властивостями. Твердість нанокристалічних покриттів нк-TiN мають твердість  $H = 32,6$  ГПа, модуль пружності  $E \approx 300$  ГПа, а покриття на основі твердих розчинів Ti-Si-N, Ti-Zr-Si-N високу твердість: для Ti-Si-N ( $H = 35$  ГПа,  $E = 286$  ГПа), для Ti-Zr-Si-N ( $H = 40,8$  ГПа,  $E = 392$  ГПа).

6. Встановлено, що тугоплавкі сполуки на основі багатокомпонентних покриттів в умовах тертя у повітряному середовищі при підвищених температурах практично не деформуються (низький рівень структурної активності), не руйнуються розтріскуванням та не схоплюються з контртілом. Покриття Zr-Ti-Si-N у процесі тертя при температурі 770 К характеризуються високою зносостійкістю та низьким коефіцієнтом тертя ( $\mu = 0,58$ ) у порівнянні з покриттями TiN ( $\mu=0,91$ ), Ti-Si-N ( $\mu = 0,69$ ).

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### 1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації

1. Погребняк А.Д. Микроструктурные свойства твердых металлических нитридных и карбидных покрытий / [А.Д. Погребняк, И.Т. Караша, Кирик Г.В., А.М. Махмуд, Р.Ю. Ткаченко] // Вісник Дніпропетровського університету. – 2011. – Т. 19, № 2. – С. 80-88.

2. Погребняк А.Д. Структура и свойства nc-TiN покрытий полученных в условиях непрерывного осаждения и ионной имплантации / [А.Д. Погребняк, И.Т. Караша, Г.В. Кирик, А.М. Махмуд] // Вісник Харківського національного університету. Серія Ядра, частинки, поля. – 2011. – Т. 962, № 15. – С. 46-48.

3. Погребняк А.Д. Кавитационная стойкость покрытий TiN / [А.Д. Погребняк, А.М. Махмуд] // Физическая инженерия поверхности. – 2011. – Т. 9, № 1. – С. 63-67.

4. Погребняк А.Д. Структура и свойства нанокристаллических покрытий из нитрида титана, полученных при осаждении покрытий дуговым разрядом и с ВЧ стимуляцией / [А.Д. Погребняк, Б.Р. Жоллынбеков, И.Т. Караша, Г.В. Кирик, А.М. Махмуд, Р.Ю. Ткаченко, С.В. Плотников] // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2011 – Т. 2, № 8. – С. 31-36.

5. Погребняк А.Д. Структура и физико-механические свойства нк-TiN покрытий, полученных вакуумно-дуговым осаждением и осаждением с ВЧ разрядом / [А.Д. Погребняк, И.Т. Караша, Г.В. Кирик, А.М. **Махмуд**, Р.Ю. Ткаченко, А.П. Шипиленко] // Журнал нано- та електронної фізики. – 2011. – Т. 3, № 4. – С. 97-105.

6. Погребняк А.Д. Влияние высокочастотной стимуляции на структуру и свойства наноструктурных покрытий из TiN, Ti—Si—N и Zr—Ti—Si—N, осажденных на сталь / [А.Д. Погребняк, Г.В. Кирик, Е.Л. Онанченко, И.А. Кулик, А.М. Махмуд, В.С. Байдак, А.А. Демьяненко, Н.А. **Махмудов**] // Металлофиз. Новейшие технол. – 2010. – Т. 33, № 11. – С. 1531-1544.

7. Beresnev V.M. Triboengineering properties of nanocomposite coatings Ti-Zr-Si-N deposited by ion plasma method / [V.M. Beresnev, V.M. Kaverin, A.M. **Mahmud**, M.Yu. Smolyakova, D.A. Kolesnikov, G.V. Kirik, F.F. Komarov, V.V. Grudnitskii, U.S. Nemchenko] // J. of Friction and Wear. – 2012. – Vol. 33, No. 3. – P. 167-173.

8. Pogrebnyak A.D. Physical and mechanical properties, effect of thermal annealing in vacuum and in air on nanograin sizes in hard and superhard coatings Zr, Ti, Si, N / [A.D. Pogrebnyak, A.M. **Mahmud**, A.A. Demianenko, V.S. Baidak, V.M. Beresnev, A.P. Shypylenko, V.V. Grudnitskii, P. Zhukowski] // Przegląd elektrotechniczny (Electrical Review). – 2012. – Vol. 88, No. 7. – P. 315-318.

## 2. Наукові праці апробаційного характеру

9. Kulmenteva O.P. Structure and properties nanocrystalline nitride coatings / [O.P. Kulmenteva, A.I. Kulmentev, A.A. Andreev, A.M. **Mahmud**] // Тезиси III-й Міжнародної конференції «Кристаллические материалы – 2010» (Харьков, 31 мая – 3 июня 2010 г.). – С. 125.

10. Погребняк А.Д. Влияние технологических параметров получения покрытий из нитрида титана на их износостойкость / [А.Д. Погребняк, А.М. **Махмуд**, И.Т. Караш, Б.В. Кирик, Р.Ю. Ткаченко] // Тези науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕЕ – 2011» (Суми, 18-22 квітня 2011 р.). – С. 133.

11. Кульментьева О.П. Свойства двухслойного покрытия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiN после обработки электронным пучком / [О.П. Кульментьева, А.М. **Махмуд**] // Тези науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету електроніки та інформаційних технологій (Суми, 21 – 24 квітня 2008 року). – С. 245.

12. Pogrebnyak A.D. Structural properties of nanocrystallineTiN film / [A.D. Pogrebnyak, A.M. **Mahmud**] // Proc. «New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation». – Poland: Lublin University of Technology, 2011. – P. 172.

13. Кульментьева О.П., Влияния параметров напыления на тонкую структуру вакуумно-плазменных покрытий / [О.П. Кульментьева, А.М. **Махмуд**, С. Король] // Тези науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету електроніки та інформаційних технологій (Суми, 19 – 23 квітня 2010 р.). – С. 278.

14. Погребняк А.Д. Изменение характеристик поверхности двухслойных TiN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> покрытий под действием электронного пучка / [А.Д. Погребняк, А.М. Махмуд, И.Т. Караш, Б.В. Кирик, Р.Ю. Ткаченко] // Материалы 10-й Международной конференции «Пленки и покрытия – 2011» (Санкт-Петербург, 31 мая – 3 июня 2011 г.). – С. 324.

15. Погребняк А.Д. Структура и свойства nc-TiN покрытий полученных в условиях непрерывного осаждения и ионной имплантации / [А.Д. Погребняк, А.М. Махмуд] // II Науковий семінар «Сучасні проблеми наноелектроніки» (Суми, 26 травня 2011 р.). – С. 248.

16. Махмуд А.М. Влияние технологических параметров получения покрытий из нитрида титана на их износостойкость / [Махмуд А.М.] // Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕЕ-2011» (Суми, 18 – 22 квітня 2011 р.). – С. 123.

## АНОТАЦІЯ

**Махмуд А.М. Фізико-механічні властивості та структура покриттів на основі Ti, Al, Zr, Si, N. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми, 2013.

В дисертаційній роботі досліджено фізико-механічні та триботехнічні характеристики нанокompозитних покриттів на основі Zr, Ti, Al, Si та N, синтезованих вакуумно-дуговим методом із застосуванням ВЧ стимуляції. Проаналізовано вплив фізико-технологічних параметрів осадження на властивості нанокристалічних покриттів. Встановлено, що розміри кристалітів синтезованих нанокompозитних покриттів на основі Ti-Al-N, Ti-Si-N і Ti-Zr-Si-N змінюються у діапазоні 10 – 25 нм. Виявлено кореляцію між елементним складом, мікроструктурою і механічними властивостями покриттів. Структура отриманих покриттів є визначальною для їх механічних характеристик. Максимальна твердість для синтезованих покриттів Ti-Al-N становить 35,8 ГПа, для Ti-Si-N – 35,0 ГПа, а для системи Ti-Zr-Si-N – 40,8 ГПа. Модуль пружності для зазначених покриттів визначається у межах 392 ÷ 456 ГПа. Підвищення модулю імпульсного ВЧ потенціалу зсуву від 100 В до 200 В для покриттів системи Ti-Zr-Si-N спричиняє формування текстури (111) у площині осадження покриттів. Встановлено поліпшення триботехнічних характеристик для покриттів Ti-Al-N, Ti-Si-N і Ti-Zr-Si-N у порівнянні з покриттями на основі TiN. Встановлено, що тугоплавкі сполуки на основі багатокомпонентних покриттів в умовах тертя у повітряному середовищі при підвищених температурах характеризуються низьким рівнем структурної активності.

**Ключові слова:** Нітрид титану, вакуумно-дуговий метод осадження, високочастотна імпульсна стимуляція, метали перехідної групи, нанокompозитні покриття, твердий розчин.

## АННОТАЦИЯ

**Махмуд А.М. Физико-механические свойства и структура покрытий на основе Ti, Al, Zr, Si, N. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Сумской государственный университет, Сумы, 2013.

В диссертационной работе исследованы физико-механические и триботехнические характеристики нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Al, Si и N, синтезированных вакуумно-дуговым методом с применением ВЧ стимуляции. Проанализировано влияние физико-технологических параметров осаждения на свойства нанокристаллических покрытий. Установлено, что размеры кристаллитов синтезированных нанокompозитных покрытий на основе Ti-Al-N, Ti-Si-N и Ti-Zr-Si-N изменяются в диапазоне 10 – 25 нм.

Применение импульсного ВЧ потенциала смещения в процесс осаждения позволяет уменьшить размер нанокристаллитов для TiN от 60 нм до 25 нм, для ZrN от 80 нм до 10-15 нм. Установлено, что покрытия на основе Zr, Si и N и Ti, Si и N образуются из кристаллитов двух фаз ZrN и TiN. Размер кристаллитов TiN составляет 25 нм, а кристаллитов ZrN – не превышает 10 нм.

Повышение модуля ВЧ напряжения смещения от 100 В до 200 В приводит к более эффективному захвату атомов азота в приповерхностной области формируемого покрытия, стимулирует интенсивное протекание химической реакции образования нитридов. При этом в результате баллистического распыления легких атомов происходит существенное обеднение ими синтезированного покрытия.

Выявлена корреляция между элементным составом, микроструктурой и механическими свойствами покрытий. Структура полученных покрытий является определяющей для их механических характеристик. Максимальная твердость для синтезированных покрытий Ti-Al-N составляет 35,8 ГПа, для Ti-Si-N – 35,0 ГПа, а для системы Ti-Zr-Si-N – 40,8 ГПа. Модуль упругости для указанных покрытий определяется в пределах 392 – 456 ГПа.

Условия формирования нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N определяют повышение деформации решетки кристаллитов, вызывающей развитие в покрытиях сжимающих напряжений, величиной до 9 ГПа.

Повышение модуля импульсного ВЧ потенциала смещения от 100 В до 200 В для покрытий системы Ti-Zr-Si-N приводит к формированию текстуры (111) в плоскости осаждения покрытий.

Показано, что применение импульсной ВЧ стимуляции является действенным методом обеспечивающим повышение адгезионной прочности покрытий с подложкой. Для покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, нанесенных на подложку из стали X18H10T без применения ВЧ стимуляции, первые трещины  $L_{C2}$  формируются при нагрузке  $F = 15,08$  ГПа, адгезионное разрушение происходит при нагрузке  $F = 41,5$  ГПа. При применении ВЧ стимуляции в процессе синтеза покрытий трещины формируются ( $L_{C2}$ ) при  $F = 22,9$  ГПа, адгезионное разрушение наступает при  $F = 48,84$  ГПа.

Установлено улучшение триботехнических характеристик для покрытий Ti-Al-N, Ti-Si-N и Ti-Zr-Si-N по сравнению с покрытиями на основе TiN. Определено, что тугоплавкие соединения на основе многокомпонентных покрытий в условиях трения в воздушной среде при повышенных температурах характеризуются низким уровнем структурной активности.

**Ключевые слова:** алюминий, вакуумно-дуговой метод осаждения, высокочастотная импульсная стимуляция, металлы переходной группы, нанокompозитные покрытия, твердый раствор.

## SUMMARY

**A.M. Mahmud. The physical and mechanical properties and structure of coatings based on Ti, Al, Zr, Si, N. – Manuscript.**

The thesis for obtainment of the Candidate's degree of Physical and Mathematical Sciences in speciality 01.04.07 – Solid state physics. – Sumy State University, Sumy, 2013.

The thesis investigates physical, mechanical and tribotechnical properties of nanocomposite coatings based on Zr, Ti, Al, Si and N, synthesized by vacuum-arc method using high frequency stimulation. The effect of physical and technological parameters of deposition on the properties of nanocrystalline coatings was analyzed. It was found that the sizes of crystallites of synthesized nanocomposite coatings based on Ti-Al-N, Ti-Si-N and Ti-Zr-Si-N vary in the range of 10-25 nm. The correlation between ultimate composition, microstructure and mechanical properties of coatings was determined. The structure of the obtained coatings is essential for their mechanical characteristics. The maximum hardness for Ti-Al-N synthesized coatings is 35.8 GPa, for Ti-Si-N – 35.0 GPa, and for Ti-Zr-Si-N system – 40.8 GPa. The elasticity modulus for these coatings is determined within 392-456 GPa. The increase of module of impulse HF shear potential from 100 V to 200 V for coatings of Ti-Zr-Si-N system causes the formation of texture (111) in the plane of coating deposition. The improvement of tribotechnical characteristics for coatings Ti-Al-N, Ti-Si-N and Ti-Zr-Si-N was established as compared with coatings based on TiN. It was found that high-melting compounds on the basis of multicomponent coatings in terms of friction in air at elevated temperatures are characterized by a low level of structural activity.

**Key words:** aluminum, vacuum-arc deposition method, high-frequency impulse stimulation, metals of transitional group, nanocomposite coatings, solid solution.

Підписано до друку 01.03.2013.  
Формат 60×90/16. Ум. друк. арк 1,1. Обл.-вид. арк. 0,9. Тираж 100 прим. Замовлення №1362.

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

