

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

Кравченко Ярослав Олегович

УДК 539.25; 539.26

**Структура та властивості багат шарових та багат елементних покриттів
нанометрового масштабу на основі (TiAlSiY)N/MeN (Me=Mo, Cr, Zr)**

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Суми – 2020

Дисертацією є рукопис.

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

Науковий керівник – доктор фізико-математичних наук, професор
Погребняк Олександр Дмитрович,
завідувач кафедри наноелектроніки
Сумського державного університету;

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Пономарьов Олександр Георгійович,
завідувач відділом фізики
пучків заряджених частинок
Інституту прикладної фізики НАН України;

кандидат фізико-математичних наук
Турбін Петро Васильович,
заступник директора з наукової роботи
Наукового фізико-технологічного центру
Міністерства освіти і науки України та
Національної академії наук України.

Захист відбудеться «24» квітня 2020 р. о 13-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 55.051.02 при Сумському державному університеті за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, корпус БЦ, ауд. 307.
E-mail: d55.051.02@sumdu.edu.ua.

Із дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Сумського державного університету за адресою: 40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, а також на сайті інституційного репозитарію СумДУ. Режим доступу:

Автореферат розісланий «20» березня 2020 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Ю. О. Шкурдода

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Інтенсифікація розвитку сучасної інструментальної промисловості, розробка та вдосконалення технологій виробництва нано- і мікроелектроніки диктує нові вимоги до конструкційних матеріалів і переліку їх можливостей. Конструкційними матеріалами, в тому числі, є функціональні покриття і тонкі плівки на основі перехідних та тугоплавких металів. Нанесення таких покриттів на поверхню виробів методом вакуумно-дугового осадження може вирішувати завдання щодо підвищення механічної міцності ріжучого інструменту, зниження коефіцієнтів тертя деталей, покращення зносостійкості, а також виконувати функцію екранування радіаційного випромінювання. Особлива цінність вбачається у можливості використання покриттів, як виробів подвійного призначення.

Розширення спектру властивостей існуючих плівок та покриттів можливо за рахунок комплексного підходу до їх модифікації. Сучасні методи структурної інженерії дозволяють легування бінарних нітридів, достатньо широкою кількістю домішок. Це потребує оптимізації умов осадження (склад катодів, тиск робочої атмосфери, потенціал зсуву підкладки, температура підкладки, тощо). Крім того, доцільним передбачається використання багат шарової архітектури, яке дозволяє контролювати не тільки структурний стан кожного з шарів окремо, але і створювати штучні структури з унікальними властивостями шляхом варіювання періоду модуляції та кількості шарів. Особливо перспективним є перехід до шарів нанометрового масштабу, оскільки саме формування в матеріалах наноструктури дозволяє забезпечити значне підвищення твердості та покращення зносостійкості захисних покриттів.

Таким чином, системні дослідження, комплексу властивостей наноструктурних багатоелементних та багат шарових покриттів, які отримані вакуумно-дуговим методом є актуальним. Результати дослідження фізичних процесів, що відбуваються при синтезі покриттів, дослідження їх структури, властивостей та механізмів росту мають прикладне значення. З'ясування залежностей між складом, структурним станом і фізико-механічними властивостями покриттів дозволить отримати матеріали із заздалегідь прогнозованими параметрами.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Результати які включені до дисертаційної роботи отримані в рамках держбюджетних НДР «Розробка матеріалознавчих основ структурної інженерії вакуумно-плазмових надтвердих покриттів з метою досягнення необхідних функціональних властивостей» (2015–2017 рр., № 0115U00682), «Розробка перспективних наноструктурних багат шарових покриттів з покращеними фізико-механічними та трибологічними властивостями» (2016-2018 рр., № 0116U006816) «Фізичні властивості двовимірних наноматеріалів та металевих наночастинок» (2017–2020 рр., № 0117U003923). Дисертант був виконавцем або відповідальним виконавцем НДР. Також здобувач отримав індивідуальний грант за програмою Європейського Союзу Erasmus Mundus EMINENCE II та проходив наукове стажування у NanoBioMedical Centre при Університеті імені Адама Міцкевича (2016–2017 рр.,

м. Познань, Польща).

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є виявлення особливостей процесів синтезу, елементного і фазового складу, субструктури та властивостей багатоелементних і багатошарових покриттів нанометрового масштабу (TiAlSiY)N/MeN (Me=Mo, Cr, Zr), що отримані методом вакуумно-дугового осадження. Визначення зв'язків між структурою та механічними і трибологічними властивостями покриттів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- методом вакуумно-дугового осадження отримати зразки багатоелементних одношарових покриттів TiAlSiY, (TiAlSiY)N та багатошарових композицій на їх основі (TiAlSiY)N/MeN (Me=Mo, Cr, Zr) з шарами нанорозмірної товщини;
- визначити елементний та фазовий склад покриттів; дослідити кристалічну структуру та морфологію поверхні методом просвічуючої та растрової електронної мікроскопії;
- з'ясувати доцільність застосування двумірного мультифрактального флуктуаційного аналізу для числової оцінки мікротопології поверхні вакуумно-дугових покриттів.
- порівняти і проаналізувати механізми росту та особливості напруженого стану одношарових та багатошарових покриттів;
- вивчити механічні і трибологічні властивості покриттів;
- встановити зв'язок між структурно-фазовим станом та властивостями покриттів різного складу і визначити систему, що забезпечує найкращий комплекс захисних характеристик.

Об'єкт дослідження – процеси формування складу і структури багатокомпонентних та багатошарових покриттів нітридів перехідних і тугоплавких металів, що осаджуються вакуумно-дуговим способом, зв'язок структурних характеристик з фізико-механічними властивостями покриттів.

Предмет досліджень – елементний та фазовий склад, морфологія поверхні, субструктура, напружений стан, механічні та трибологічні властивості багатоелементних покриттів TiAlSiY, (TiAlSiY)N та багатошарових композицій нанометрового масштабу (TiAlSiY)N/MeN (Me=Mo, Cr, Zr).

Відповідно до поставлених задач використовували такі **методи отримання та дослідження** зразків: Отримання багатоелементних та багатошарових покриттів TiAlSiY- серії виконано методом вакуумно-дугового осадження на холодному катоді. Морфологію поверхні та поперечний переріз зразків досліджено за допомогою растрової електронної мікроскопії. Елементний склад покриттів визначали із застосуванням енергодисперсійного аналізу, вторинної іонної мас-спектрометрії, рентгенівської фотоелектронної та рамановської спектроскопії. Фазовий склад та субструктурні характеристики покриттів досліджувались методом рентгенівської дифрактометрії при ковзній геометрії падіння пучка. Мікроструктура зразків досліджувалася за допомогою високороздільної просвічуючої електронної мікроскопії. Механічні властивості (твердість, відносний модуль Юнга) досліджувались методом наноіндентування. Адгезійна міцність та механізми руйнування покриттів вивчалися за допомогою

скретч-тестеру. Трибологічні властивості досліджували з використанням машини тертя за схемою «куля-диск». Мікротопологія зразків вивчалася в рамках методу двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу (2D-MFDFA).

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Проведено комплексне дослідження елементного і фазового складу, напруженого стану та дефектності структури багатоеlementних TiAlSiY, (TiAlSiY)N і комбінованих багатощарових (TiAlSiY)N/MeN (Me=Mo, Cr, Zr) покриттів з періодом модуляції в межах 10-15 нм, осаджених вакуумно-дуговим методом. Встановлено, що склад і кристалічна структура багатоеlementних нітридних шарів в одношарових і багатощарових покриттях подібні: формуються тверді розчини на основі кубічного TiN з кристалічною ґраткою типу NaCl (B1). Бінарні шари CrN та ZrN також мають ГЦК структуру типу NaCl, а в покриттях з Mo формується δ -MoN з гексагональною структурою.

2. Виявлено утворення аморфного прошарку на основі Si₃N₄ в багатощарових (TiAlSiY)N/MeN (Me=Mo, Cr, Zr) покриттях, що дозволяє їх віднести до класу нанокомпозитів. Встановлено нерівномірність розподілу легких елементів у поперечному перерізі покриттів обумовлену радіаційно-стимульованими процесами та окисленням поверхневого шару.

3. Вперше визначено сумісний вплив іонного очищення підкладки та нанесення підшару хрому на адгезійну міцність багатощарових (TiAlSiY)N/CrN покриттів. Показано, що очищення підкладки високоенергетичними іонами N та нанесення підшару хрому дозволяє підвищити спротив критичному навантаженню до значень пластичного руйнування 188,6 Н. Пластичне руйнування зразка без підшару Cr відбувається при 150,1 Н, що є найнижчим показником.

4. Вперше мікротопологія покриттів TiAlSiY-серії вивчалася в рамках методу двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу. Для поверхні TiAlSiY покриття спостерігається найширший діапазон узагальнених значень показника Херста $h(q)$. Встановлено, що TiAlSiY зразок характеризується найвищою шорсткістю поверхні, а найбільш гладкій поверхні відповідає (TiAlSiY)N/MoN покриття, оскільки воно має найвужчий $h(q)$ спектр.

5. Вперше встановлено, що багатощарове покриття (TiAlSiY)N/MoN має максимальні значення нанотвердості 36 ГПа та модуля Юнга 406,8 ГПа, що у 1,5 рази вище, ніж в покриттях з Cr та Zr. Зміцнення в першу чергу обумовлено найменшими серед зразків серії значеннями періоду модуляції шарів та розміром кристалографічного зерна у поєднанні з найбільш чітко вираженими границями між шарами композиції.

Практичне значення одержаних результатів. Практичне значення отриманих результатів полягає у їх використанні під час створення нової концепції функціональних комбінованих нанобагатощарових систем на основі перехідних та розширеної групи тугоплавких металів з перспективою застосування в якості модифікуючого шару для різального і свердлильного інструмента, бар'єрного шару в ядерній енергетиці для захисту від іонізуючого випромінювання та авіаційній промисловості з метою підвищення зносостійкості

деталей в умовах сухого тертя і змащення.

Результати дослідження впливу іонного очищення підкладки на адгезійну міцність багат шарових покриттів можуть бути використані в якості рекомендацій для покращення зчеплення покриттів до основи, зокрема біосумісних стентів, стоматологічних імплантатів та ін. Осадження перехідних шарів спрямоване на підвищення пластичних властивостей конденсатів.

Числові дані отримані на основі якісного та кількісного аналізу растрових мікрофотографій можуть бути використані для параметризації шорсткості поверхні матеріалів. Беручи до уваги виконані розрахунки, 2D-MFDFA - аналіз можна рекомендувати як допоміжний інструмент при розробці нових нано- та мікророзмірних матеріалів з акцентом на мікрорельєф робочих поверхонь.

Особистий внесок дисертанта. Автором дисертації було здійснено пошук й аналіз літератури, за темою дисертаційного дослідження, розглянуто еволюцію нітридних покриттів, можливі напрямки модернізації та методи отримання конденсованих матеріалів. Разом з науковим керівником, доктором фіз.-мат. наук, професором Погребняком О.Д. були визначені й сформульовані мета й завдання дисертаційної роботи, обрані експериментальні й теоретичні методи дослідження вакуумних конденсатів. Трибологічні дослідження проведені під керівництвом проф. Береснева В.М., осадження покриттів проведено за безпосередньої участі с.н.с. Столбового В.О. Розрахунок статистичних параметрів методом двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу проводився разом з доцентом Борисюком В.М. Експериментальні дослідження мікроструктури і властивостей покриттів проведено за безпосередньої участі докторів Емерсона Коя та Ігора Яцунського з НаноБіоМедичного центру (УАМ). Висновки та формулювання викладених результатів обговорені з усіма співавторами опублікованих робіт та науковим керівником. Автор особисто брав участь на всіх етапах дослідження отриманих покриттів і в усіх опублікованих працях [1-11]. У роботі [1] здобувачем проведений аналіз структурних особливостей та трибологічних властивостей багат шарових вакуумних конденсатів на основі розширеної групи тугоплавких металів. Текст статті підготовлено у співавторстві.

У роботі [2] здобувачем разом зі співавторами проведено дослідження елементного складу, мікроструктури та механічних властивостей багатоелементного $(\text{TiAlSiY})\text{N}$ $U_{\text{zc}} = -150 \text{ В}$ зразка та багат шарового $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{MoN}$ покриття. Текст статті підготовлено у співавторстві.

У роботі [3] вивчений вплив параметрів осадження, а саме потенціалу зсуву підкладки U_{zc} , реакційного газу та складових компонент вихідного катоду на морфологію поверхні вакуумних конденсатів. Аналіз шорсткості поверхні покриттів проведено за допомогою методу двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу. Текст статті підготовлено у співавторстві.

У роботі [4] проведено дослідження структури та властивостей багат шарових $(\text{TiAlSiY})\text{N}/\text{MeN}$ ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{Cr}$ та Zr) покриттів з використанням рентгеноструктурного аналізу, методу ВМС, рамановської спектроскопії та наноіндентування. Текст статті підготовлено у співавторстві.

В роботі [5] отримано експериментальні результати та проведений аналіз

мікротопології поверхні покриттів TiAlSiY-серії за допомогою методу двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу. Текст роботи підготовлено спільно зі співавторами.

Апробація результатів дисертації. Основні наукові й практичні результати роботи опубліковані й обговорювалися на: NanoTech Poland International Conference & Exhibition, (Poznań, Польща 2017 р.), 10-й Міжнародній конференції "New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation" (Zakopane, Польща 2017 р.), 7-й, 8-й Міжнародних конференціях «Nanomaterials: Application & Properties» (Затока, Україна, 2017 і 2018 pp.), 12-й Міжнародній конференції "Ion Implantation and other Applications of Ions and Electrons (Kazimierz Dolny, Польща 2018 р.), 6-та Міжнародна Самсонівська конференція "Матеріалознавство тугоплавких сполук" (Київ, Україна 2018 р.). Всі опубліковані матеріали були представлені до обговорення на конференціях або дисертантом або співавторами робіт без заочної публікації.

Публікації. Результати дисертаційної роботи опубліковані в 11 наукових працях, серед яких 4 статі в іноземних наукових виданнях [1-4], 1 глава книги, 1 стаття в матеріалах конференції [6] і 5 тезових доповідей [7,8, 10-11], з яких 7 робіт у видавництвах, що індексуються наукометричними базами даних Scopus та Web of Science Core Collection [1-6].

Структура і зміст роботи. Дисертаційна робота складається із вступу, 5 основних розділів, висновків і списку використаних джерел. Робота викладена на 146 друкованих сторінках, містить 31 рисунок і 11 таблиць. Список використаної літератури налічує 168 джерел, що безпосередньо були використані під час аналізу теоретичних основ та інтерпретації експериментальних результатів дисертаційної роботи.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність теми роботи, сформульовані мета та задачі досліджень, визначені її об'єкт та предмет, розкриті наукова новизна та практичне значення одержаних результатів. Також був визначений особистий внесок здобувача, наведена інформація про апробацію результатів роботи і структуру дисертації.

У **першому розділі** «Структурно-фазовий стан і механічні характеристики багатоелементних та багатощарових нітридних покриттів» проведено літературний огляд функціональних системи на основі комбінації (Ti, Al)N, що викликають особливий науковий інтерес, так як є якісною альтернативою матеріалів на основі бінарних сполук. Оскільки зв'язки Me-N є сильно ковалентними, а Me-Al-зв'язки – металеві, всі $Me_{n+1}AlN_n$ фази демонструють незвичайну комбінацію властивостей металу і кераміки. Подальше покращення системи TiAlN може бути здійснено за рахунок збільшення кількості легуючих елементів. У зв'язку з цим розглянуті структурні особливості і механічні характеристики $Ti_{1-x}Al_xN$ конденсатів при легуванні малими добавками кремнію і ітрію. Відомо, що включення Si приводить до формування нанокристалічної структури і зміцнення бінарного TiN

покриття. Це відповідає співвідношенню Холла-Петча, з якого випливає, що зменшення розміру зерна до певного критичного значення приводить до підвищення твердості і міцності нітридних сполук.

Одним із можливих варіантів подальшого вдосконалення нітридних покриттів був обраний синтез шаруватих систем з багаторазовим повторюванням бішарів на основі нітридів перехідних металів. Багатошарова архітектура робить можливим вплив на структурно-фазовий стан шарів завдяки варіюванню періоду модуляції Λ шарів та комбінування переваг різних матеріалів. У свою чергу, зміна періоду модуляції Λ впливає на стан границь розділу осаджуваних матеріалів, які відіграють вирішальну роль у властивостях покриттів.

Поліпшення такого параметру як твердість, за рахунок багатошарової архітектурної композиції, полягає в чергуванні шарів матеріалів, з сильно відмінними пружними властивостями і близькими коефіцієнтами термічного розширення. Реалізація цього ефекту в багатошарових покриттях можлива за рахунок кількох механізмів: невідповідності ґраток наночарів, розподілу деформацій всередині наночарів; відмінності модуля пружності наночарів і т.д.

У багатьох роботах присвячених структурній інженерії поверхні і створенню вакуумних конденсатів, автори вказують на ключову роль методів і умов отримання покриттів. В заключному підрозділі розглянуто особливості PVD-методів отримання покриттів, серед яких найбільший інтерес представляють реактивне магнетронне розпорошення, лазерне парофазне осадження та вакуумно-дугове осадження. На відміну від магнетронного методу ступінь іонізації і енергія осаджуваних частинок при катодно-дуговому методі значно вище, завдяки цьому для конденсованих матеріалів на основі (Ti, Al)N досягаються високі значення адгезії матеріалу до підкладки (63 ± 2 Н). Для отримання досліджуваних покриттів був обраний метод дугового розряду на холодному катоді.

Проведений огляд показав, що $Ti_{1-x}Al_xN$ конденсати з подальшим легуванням добавками Si та Y є перспективними системами для застосування в якості одношарових і в складі багатошарових n-MeN/MeN покриттів (де n - число компонентів в нітриді). Додаткових досліджень потребують n-MeN/MeN системи з малим періодом модуляції Λ шарів (порядку декількох нм) і малою невідповідністю сталої ґраток для вивчення особливостей конгруентного росту.

У результаті проведеного аналізу та узагальнення літературних результатів сформульовані мета і завдання дисертаційної роботи.

У другому розділі «Методи дослідження структурно-фазового стану і властивостей нітридних покриттів» наводиться інформація про методику отримання $TiAlSiY$ - серії покриттів та методи аналізу фазово-елементного складу та трибомеханічних властивостей вакуумних конденсатів типу n-Me, n-MeN, та n-MeN/MeN. Визначено доцільність використання двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу (2D-MFDFA) в якості теоретичного інструменту для оцінки мікротопології і параметризації шорсткості поверхні вакуумних конденсатів. Наведено алгоритм методу двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу.

Осадження покриттів здійснювалося методом вакуумно-дугового випаровування на спеціалізованому обладнанні "Булат-6", що складається з вакуумної камери, панелі керування, високовольтного випрямляча та джерел живлення дугових випарників (конфігурація з 2-ма джерелами). Нанесення багат шарових конденсатів відбувалося з двох катодів: складеного катоду із співвідношенням речовин: Ti – 58 ат. %, Al – 38 ат. %, Si – 3 ат. %, Y – 1 ат. % і катодів Mo, Cr та Zr (з чистотою матеріалу 99,8%). Склад катоду для багат елементних конденсатів повністю відповідає процентному складу для комбінованих багат шарових покриттів. Спінання катоду здійснено на приладі для іскрового плазмового спінання SPS 25-10. У таблиці 1 наведено параметри осадження нітридних покриттів TiAlSiY – серії.

Морфологія поверхні та поперечний переріз зразків досліджувались методами растрової електронної мікроскопії (прилад «JEM-7001TTLS» (JEOL)) та двовимірною мультифрактального флуктуаційного аналізу (2D-MFDFA). Кількісний та якісний елементний аналіз проводився методом енергодисперсійного аналізу (приставка OXFORD X-Max до PEM та PEM - мікроскопів), побудовані карти розподілу концентрацій елементів по глибині зразків. Також використовували метод вторинної іонної мас-спектрометрії для встановлення елементного складу та періоду модуляції багат шарових зразків. Для аналізу утворених хімічних зв'язків у верхніх шарах покриттів та розподілу елементів по їх глибині використовувався метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (прилад Omicron Nanotechnology multiprobe UHV system).

Таблиця 1

Параметри осадження нітридних покриттів TiAlSiY – серії.

Зразок	TiAlSiY	(TiAlSiY)N	n-MeN/MoN	n-MeN/CrN	n-MeN/ZrN
Струм дуги, А	100	100	100/150	100/90	100/90
Фокус котушки, А	0,5	0,5	0,5/0,4	0,5/0,4	0,5/0,4
Потенціал підкладки, В	-50	-150	-110	-110, -280	-110
Густина іонного струму на підкладці, А/см ²	95÷105				
Температура підкладки, °С	250	300, 400	250	250	250
Матеріал підкладки	сталь 12X18H9T (аналог сталей SUS321 та 321S51)				
Тиск робочої атмосфери, Па	0,0013	0,53			

У підрозділі 2.2 детально описано дослідження структурно - фазового складу з використанням рентгенівського дифрактометра X'Pert PRO MRD від PANalytical у фільтрованому випромінюванні Cu- α та аналіз в геометрії ковзного падіння пучка (анг. GIXRD). Профілі розкладено на складові з

використанням пакету програм «HighScore Plus». Мікроструктура вакуумних конденсатів досліджувалася за допомогою високороздільної просвічуючої електронної мікроскопії (Мікроскоп JEOL ARM 200F). Додатково для вивчення мікроструктури було використано раман – спектроскопію (Спектрометр Renishaw micro-Raman, оснащений конфокальним мікроскопом Leica).

Вимірювання твердості й наведеного модуля пружності були проведені за допомогою методу наноіндентування на приладі «Hysitron TriboIndenter 950» оснащеного індентором Берковича з накінецьником TI-0039 (конічний кут $142,3^\circ$ і радіус накінецьника 100 нм). Трибологічні випробування проведено з допомогою автоматизованої машини для тертя NanoTribometer 2 (Версія 6.2.9) в атмосфері повітря за схемою «куля-диск». У якості контртіла використовували кулю виготовлену з сертифікованого матеріалу SiC. Для визначення адгезійної міцності використовувався скретч-тестер Revetest (CSM Instruments).

У третьому розділі «Вплив умов осадження і шарувато-комбінованої структури на елементний і структурно-фазовий стан покриттів типу n-Me, n-MeN та n-MeN/MeN» проведено дослідження елементного і фазового складу, напруженого стану та дефектності структури, багатоеlementних TiAlSiY, (TiAlSiY)N та багат шарових (TiAlSiY)N/MeN (Me=Mo, Cr, Zr) покриттів.

У підрозділі 3.1 подані результати дослідження елементного складу, морфології та поперечного перерізу багатоеlementних і комбінованих багат шарових покриттів. Типового вигляду поперечний переріз багат шарових покриттів (TiAlSiY)N/MoN (а) та (TiAlSiY)N/ZrN (б) показано на рис. 1.

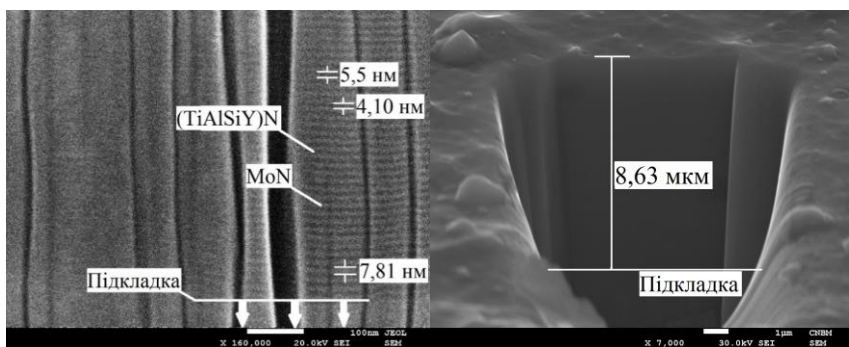


Рисунок 1 – Електронно-мікроскопічні зображення поперечного перерізу багат шарових (TiAlSiY)N/MoN та (TiAlSiY)N/ZrN покриттів

Добре видно межу покриття/підкладка для всіх багат шарових систем. Система (TiAlSiY)N/MoN має виражену шарувату періодичну структуру по всій площині перерізу, де темні шари – це (TiAlSiY)N, а світлі шари – бінарний MoN. Товщина багатоеlementних шарів (TiAlSiY)N знаходиться в межах від 3,7 до 5,6 нм, шарів MoN дещо більше, від 4,1 до 8,0 нм. Під час осадження матеріалу було зроблено 520 повторень бішарів. Загальна товщина вакуумного конденсату становить 8,4 мкм. Низька відмінність контрастів не дозволяє розрізнити

періодичну структуру (TiAlSiY)N/CrN і (TiAlSiY)N/ZrN покриттів в діапазоні прискорюючих напруг 5,0 – 30,0 кВ. Загальна товщина (TiAlSiY)N/CrN покриття становить 5,1 і 8,6 мкм для (TiAlSiY)N/ZrN, відповідно.

Енергодисперсійний аналіз виконаний на попереченому перерізі багат шарових зразків за допомогою ВПЕМ-мікроскопії реєструє виразний сигнал від ітрію і кореляцію концентрацій відповідно до бішару. Вміст азоту близько 50 ат.% вказує на високу стехіометричність покриттів. Концентрація Si не була встановлена методом ЕДС - аналізу з поверхні (TiAlSiY)N/MoN покриття, проте реєструється на поперечному перерізі карт розподілу елементів.

Метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) був використаний для кращого розуміння формування хімічних зв'язків і кількісного елементного аналізу багат шарових покриттів. За допомогою РФЕС - аналізу підтверджено відмінність поверхневих шарів покриття (анг. top-layer) для багат шарових систем, де багат елементний (TiAlSiY)N шар відповідає (TiAlSiY)N/MoN покриттю, решта шаруватих систем має у складі бінарний поверхневий CrN та ZrN шар відповідно. На рис. 2 представлено РФЕС - спектри з поверхні (TiAlSiY)N/CrN покриття.

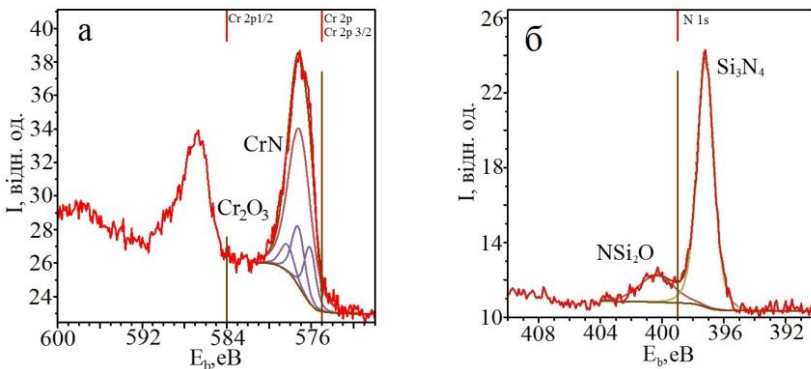


Рисунок 2 – Спектри основних рівнів (TiAlSiY)N/CrN покриття, отримані методом РФЕС: спектр Cr 2p_{1/2} та Cr 2p (а), спектр N 1s (б)

Формування Cr₂O₃ виконує функцію додаткового бар'єра для змішування атомів O і елементів покриття, на що вказує відсутність з'єднання Al₂O₃ і з'єднання TiO₂ в спектрі O 1s при порівнянні з молібденовмісним зразком. На спектрі N 1s (рис. 2 б) пік на 397,2 eV відповідає утворенню аморфного Si₃N₄, що дозволяє класифікувати багат шарове покриття, як нанокompозитне.

У підрозділі 3.2 досліджено фазово-структурний склад багат елементних і шаруватих покриттів TiAlSiY – серії. Результати рентгеноструктурного аналізу нітридного багат елементного (TiAlSiY)N U_{зс} = -150В покриття показано на рис. 3. В багат елементному (TiAlSiY)N покритті формується єдина кристалічна фаза – твердий розчин на основі кубічного TiN з кристалічною ґраткою типу NaCl (B1). На ділянках дифракційних спектрів найбільшу інтенсивність має реф-

лекс (111), також присутня низка низькоінтенсивних дифракційних рефлексів (200), (220), (311), (222). Це свідчить про формування в покриттях текстури з переважною орієнтацією кристалітів площиною (111) паралельно поверхні. Зменшений у порівнянні з TiN період ґратки обумовлений ізоморфним заміщення атомів Ti в ґратці атомами Al.

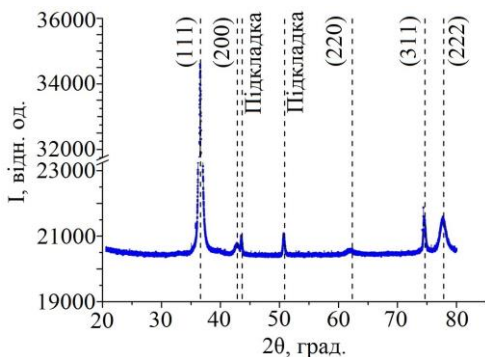


Рисунок 3 - Рентгенодифракційний спектр від багатоелементного покриття (TiAlSiY)N. Виявлено лінії твердого розчину на основі TiN з кубічною ґраткою типу NaCl

(TiAlSiY)N/MoN переважає орієнтація кристалітів площиною (200) паралельно поверхні. Бінарні шари CrN та ZrN також мають кубічну структуру типу NaCl, а в покриттях з Mo формується δ -MoN з гексагональною структурою.

На рис. 4 показані спектри комбінаційного розсіяння нанобогатошарових покриттів в інтервалі від 50 до 1600 cm^{-1} . Результати отримані за допомогою даного методу, добре доповнюють результати рентгенодифракційного аналізу. Здебільшого в акустичному діапазоні (150-350 cm^{-1}) відбуваються коливання атомів Ti, утворення другого піку (180 cm^{-1}) на початку акустичного діапазону пов'язано з наявністю молібденових мод (спектр 1). У більш високочастотному діапазоні (610 cm^{-1}) було виявлено коливання іонів азоту, збільшення інтенсивності в цій частині спектра відбувається для всіх зразків.

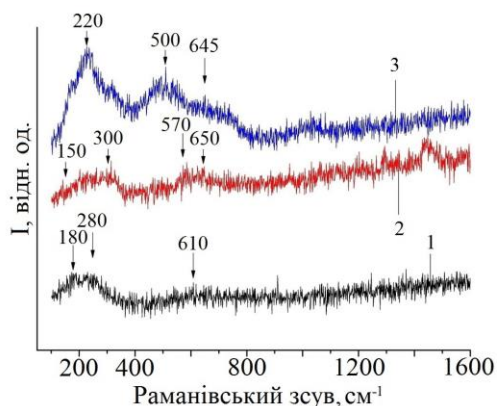


Рисунок 4 – Спектри комбінаційного розсіяння у багатошарових (TiAlSiY)N/MoN (1), (TiAlSiY)N/CrN (2) та (TiAlSiY)N/ZrN (3) покриттях

Спектр 2 на рис. 4 відповідає (TiAlSiY)N/CrN покриттю. Плато-подібний пік в області 150-350 cm^{-1} виникає через акустичні вібрації іонів Ti і Cr (LA і TA). Інтенсивність оптичної та акустичної частини спектру подібні. Оскільки пік в оптичному діапазоні (570 cm^{-1})

відповідає коливанням (LO і TO) легких атомів, вирівнювання інтенсивності спектра може бути пов'язано з рівним співвідношенням металевих і неметалевих атомів в кубічній фазі.

Зображення періодичної шаруватої структури та мікродифракційної картини для (TiAlSiY)N/MoN покриття наведено на рис. 5. Встановлено, що покриття має товщину бiшару 10 нм, де товщина шарів (TiAlSiY)N і MoN становить по 5 нм. Світлі і темні смуги відповідають (TiAlSiY)N та MoN шару, відповідно. Шари мають рівну, пласку структуру та не містять видимих дефектів. Межа розділу шарів пряма і виразна. Аналіз картини мікродифракції (рис. 5 б) підтверджує, що багатошарове покриття складається з кристалічної ГЦК-фази на основі твердого розчину (TiAlSiY)N з переважною орієнтацією (200). Крім того, на електронній дифракційній картині присутній набір дифракційних рефлексів, які можуть бути ідентифіковані, як фаза δ -MoN.

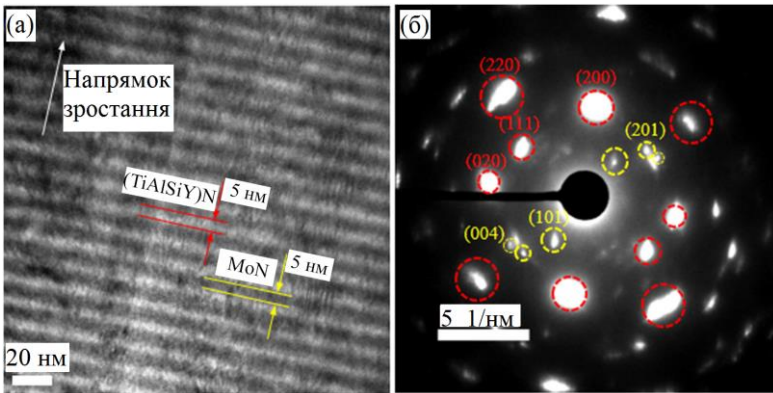


Рисунок 5 – Зображення поперечного перерізу (TiAlSiY)N/MoN покриття, отримані методом ПЕМ (а), електронна дифракція від обраної ділянки (б) (площини (220), (200), (111), (020) належать до фази на основі кубічного TiN, а площини (004), (201), (101) - до фази гексагонального δ -MoN)

Зміна переважної орієнтації (TiAlSiY)N шарів пояснюється відмінностями енергетичного впливу іонів Mo, Cr, Zr на радіаційно-стимульовані процеси формування шарів покриття.

Четвертий розділ «Механічні та трибологічні характеристики покриттів типу n-Me, n-MeN, та n-MeN/MeN» присвячений аналізу механічних та трибологічних характеристик багатоеlementних та багатошарових покриттів, а також аналізу залежності цих характеристик від обраних параметрів осадження.

На рис. 6 показані результати дослідження нанотвердості та модуля пружності для багатошарових систем (TiAlSiY)N/MoN та (TiAlSiY)N/ZrN. Максимальні значення нанотвердості та модуля пружності 36 ГПа і 406,8 ГПа, відповідно, отримано для (TiAlSiY)N/MoN покриття і досягнуто на різній глибині вимірювання (рис. 6 а). Показники нанотвердості та модуля пружності

інших покриттів TiAlSiY – серії значно нижче і наведені в таблиці 3 та рис. 5 б. Очікувано низькі механічні показники були отримані для безазотного TiAlSiY покриття (табл. 2). Невисокі значення мікротвердості (до 5 ГПа) характерні для інтерметалічних сполук (без подальшої модифікації поверхні), зважаючи на невпорядковану структуру Ме-Ме. Представлені результати дозволяють продемонструвати перевагу багатокомпонентних нітридних з'єднань над інтерметаллідними матеріалами у сфері триботехнічного застосування. Аналізується вплив відмінностей фазово-структурного стану, зокрема зміна розмірів кристалографічних зерен, на механічні властивості покриттів.

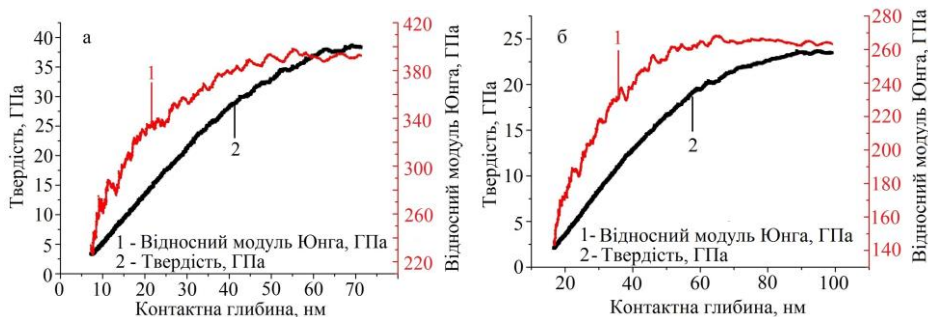


Рисунок 6 - Залежність нанотвердості й відносного модуля Юнга від контактної глибини для багатшарових покриттів: (TiAlSiY)N/MoN (а), (TiAlSiY)N/ZrN (б)

Таблиця 2

Результати наноіндентування та розраховані співвідношення H/E^* та H^3/E^{*2} для багатшарових покриттів

Зразок	H^3/E^{*2}	H/E^*	Нанотвердість (H), ГПа	Модуль Юнга (E), ГПа
(TiAlSiY)N	0,24	0,100	23,2	229,9
TiAlSiY	0,02	0,031	2,5	80
(TiAlSiY)N/MoN	0,28	0,088	35,9	406,8
(TiAlSiY)N/CrN	0,14	0,077	23,4	300,2
(TiAlSiY)N/ZrN	0,15	0,081	22,1	271

Відомо, що крім твердості та наведеного модуля Юнга, важливою характеристикою функціональних покриттів є співвідношення H/E^* (пружна деформація руйнування) та H^3/E^{*2} (опір пластичній деформації). Багатшарове (TiAlSiY)N/MoN покриття демонструє найбільш високі показники H/E^* та H^3/E^{*2} серед усіх зразків, окремо варто відзначити суттєво відмінне значення опору пластичній деформації (0,28). Величина H^3/E^{*2} дозволяє прогнозувати механізми

локалізованої деформації, негомогенна (з утворенням сходинок зсуву) деформація відбувається лише в разі низьких значень параметра (покриття TiAlSiY).

З метою оптимізації трибологічних характеристик, аналізу механізмів зносу та руйнування наноструктурних покриттів було визначено критичні навантаження $L_{C1} - L_{C5}$ для додаткової серії (TiAlSiY)N/CrN ($U_{зс} = -280$ В) зразків. В таблиці 3 наведено відповідні дані для зразків з найвищою та та йнижчою адгезійною стійкістю (без проміжних значень). На етапі когезійно-адгезійного руйнування (L_{C4}) зразок без підшару Cr починає демонструвати гірші показники, після чого пластична деформація відбувається при найнижчих показниках $L_{C5} = 150,1$ Н серед інших зразків серії. Найкращі значення адгезійної міцності отримано для покриття після 30 хв очищення іонами N при -1000 В з підшаром Cr $L_{C5} = 188,6$ Н.

Таблиця 3

Значення критичних точок L_C при навантаженні покриттів, отриманих при різному потенціалі зсуву $U_{зс}$

Зразок/№	Примітки	$L_C, Н$				
		1	2	3	4	5
(TiAlSiY)N /CrN №1	Очищення N 30 хв при 1000В Підшар Cr 5 хв Безперервне обертання	21,5	28,6	40,9	122,0	188,6
(TiAlSiY)N /CrN №2	Очищення N 20 хв при 1000В Без підшару Cr Безперервне обертання	21,7	41,3	52,8	85,1	150,1

Теоретично оцінено залишкові напруження для багатоеlementних (TiAlSiY)N зразків та відповідних шарів у складі багатшарової композиції при зміні товщини шарів. Виходячи з того, що залишкові напруження в покриттях на основі TiN мають тенденцію до зменшення напружень при збільшенні товщини (g) покриття згідно наступного співвідношення:

$$\sigma(g) = -7.17 \times 10^6 g^{-0.37},$$

у першому наближенні можна припустити, що (TiAlSiY)N покриття має фактичні напруження близько $-0,84$ ГПа, тоді як багатшарове покриття з більшою загальною товщиною має менші стискаючі напруження, близько $-0,54$ ГПа.

П'ятий розділ «Мультифрактальний аналіз мікрогеометрії поверхонь покриттів типу n-Me, n-MeN, та n-MeN/MeN» присвячений проведенню кількісної оцінки шорсткості поверхні покриттів на основі растрових електронних мікрофотографій.

На рис. 7 наведені растрові мікрофотографії поверхні для TiAlSiY (а) та (TiAlSiY)N/CrN (б) покриття. Виявлена присутність на поверхні покриттів

макрочастинок катоду (крапельної фракції), що емітує катод при вакуумно-дуговому осадженні. Для більшості досліджених покриттів середній розмір крапель складав 1-10 мкм. Найбільший розмір макрочастинок до 40 мкм належить металοїдному TiAlSiY-зразку. Для виконання скейлінгового аналізу зразків були побудовані числові моделі на основі растрових мікрофотографій, де поверхні зразків були представлені у вигляді двовимірних масивів даних з елементами, кожному з яких назначено індекс та рівень яскравості відповідного пікселя у відповідному PEM-зображенні.

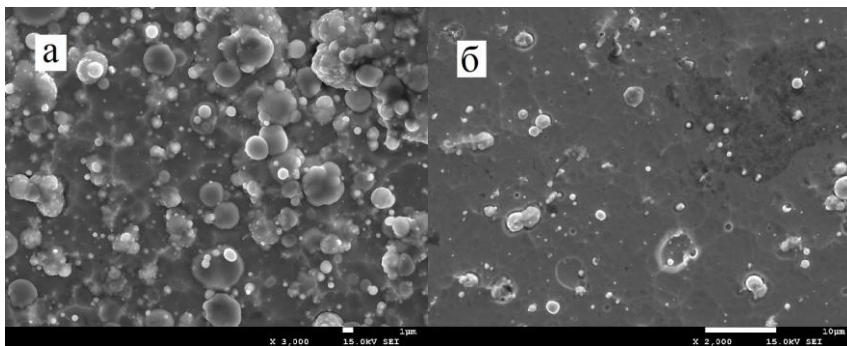


Рисунок 7 – PEM-зображення поверхні вакуумно-дугових покриттів: TiAlSiY (а), (TiAlSiY)N/CrN (б)

Виходячи з результатів мультифрактального аналізу (рис. 8 а), поверхні всіх зразків серії проявляють статистичну самоподібність. Для поверхні TiAlSiY спостерігається найширший діапазон значень показника Херста $h(q)$, що свідчить про яскраво виражену мультифрактальну природу об'єкта. Після чого спостерігається послідовне звуження діапазону розкиду $h(q)$ для (TiAlSiY)N, (TiAlSiY)N/ZrN та (TiAlSiY)N/CrN покриттів, відповідно. Водночас зразок (TiAlSiY)N/MoN має найвужчий спектр $h(q)$.

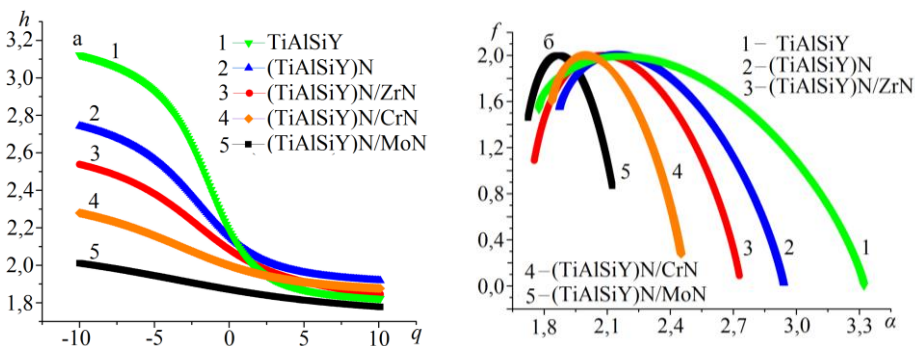


Рисунок 8 - Узагальнений показник Херста $h(q)$ (а) та мультифрактальний спектр $f(\alpha)$ (б), отриманий для всіх зразків TiAlSiY-серії

Наведені результати також підтверджуються мультифрактальним спектром $f(a)$, що показано на рис. 8б. Математично це означає, що поверхня TiAlSiY зразка має найбільші (відповідно (TiAlSiY)N/MoN найменші) коливання висот від гладкої поверхні (тренда) при різних масштабах. Спектр $f(a)$ можна вважати кількісною мірою шорсткості покриття, оскільки значення фрактальної розмірності α пов'язані з різними сегментами поверхні, що описані флукуаційними функціями $F_q(s)$.

Високий рівень шорсткості вакуумно-дугових покриттів, є результатом ерозії катода. На коефіцієнт ерозії впливає сукупність факторів: матеріал мішені, тиск та склад робочого газу, температура мішені, струм дуги та ін. Металічне TiAlSiY покриття було отримано за відсутності реакційного газу N₂, який утворює хімічно активні пари газ-метал, що істотно зменшує коефіцієнт ерозії. Тому, для багатоеlementного нітридного (TiAlSiY)N покриття зменшення шорсткості, крім оплавлення крапельної фракції у зв'язку з підвищенням потенціалу зміщення $U_{зм}$, пов'язано з утворенням на поверхні катода тугоплавких сполук і зменшенням коефіцієнта ерозії. Комбінація високих значень теплопровідності та температури плавлення катода з Mo обумовлюють понижене утворення крапель, у порівнянні з іншими катодами, тому з усіх покриттів найбільш гладку поверхню має багат шаровий зразок (TiAlSiY)N/MoN.

ВИСНОВКИ

У результаті виконання роботи та узагальнення отриманих результатів розв'язана актуальна задача фізики твердого тіла стосовно виявлення особливостей процесів синтезу, складу, структури та властивостей багатоеlementних та багат шарових нанометрового масштабу покриттів (TiAlSiY)N/MeN (Me=Mo, Cr, Zr), а також визначення зв'язків між їх структурою та механічними властивостями.

1. Досліджено вплив параметрів вакуумно-дугового осадження на склад, структуру та властивості металевих та нітридних покриттів синтезованих з використанням багатокомпонентного Ti_{0,58}Al_{0,38}Si_{0,03}Y_{0,01} катода. Встановлено, що в багатоеlementних нітридних (TiAlSiY)N покриттях формується твердий розчин на основі TiN з ГЦК структурою типу NaCl і близьким до стехіометричного вмістом азоту. Показано вплив іонного очищення підкладки та використання підшару Cr на адгезійну міцність багат шарових покриттів. Активація підкладки іонами N протягом 30 хв при $U_{зм}=-1000$ В та використання підшару Cr дозволяє підвищити спротив критичному навантаженню до значень $L_{C5} = 188,6$ Н. Пластичне руйнування (TiAlSiY)N/CrN зразка без підшару Cr відбувається при значно нижчих показниках і сановить $L_{C5} = 150,1$ Н.

2. Визначено параметри осадження, що дозволяють шляхом обертання підкладки, розташованої між двома катодами з Ti_{0,58}Al_{0,38}Si_{0,03}Y_{0,01} та Me (Me=Mo, Cr, Zr), формувати багат шарові покриття (TiAlSiY)N/MeN, які мають період модуляції Λ в межах 10-15 нм, при відношенні товщини багатокомпонентного та бінарного шару близькому до 1. Встановлено, що склад і

кристалічна структура твердого розчину (TiAlSiY)N у одношарових і багатошарових покриттях подібні, однак, виявлені відмінності в формуванні текстури. В покриттях (TiAlSiY)N/MoN переважає орієнтація кристалітів площиною (200) паралельно поверхні, на відміну від покриттів інших систем, для яких притаманна орієнтація (111). Показано, що бінарні шари CrN та ZrN також мають ГЦК структуру типу NaCl, а в покриттях з Mo формується δ -MoN з гексагональною структурою.

3. РФЕС-спектри від багатошарових покриттів вказують на утворення аморфного Si₃N₄, що дозволяє класифікувати структуру багатокомпонентних шарів, як нанокompозитну. Встановлено, що у разі застосування для верхнього шару покриття бінарного CrN, який має високу стійкість до окислення, останній відіграє роль додаткового бар'єру для змішування атомів кисню з нижчерозташованими шарами, про що свідчить відсутність піків від з'єднань Al₂O₃ та TiO₂ в спектрі O 1s. Багатокомпонентні нітридні шари (TiAlSiY)N демонструють меншу стійкість до окислення.

4. На поверхні усіх нітридних покриттів виявлена присутність макрократельної фракції з середнім розміром 1-10 мкм (найбільший розмір макрочастинок до 40 мкм належить інтерметалідному TiAlSiY-зразку), що емітує катод при вакуумно-дуговому осадженні. Результати числової обробки електронно-мікроскопічних зображень поверхні свідчать про її статистичну самоподібність. Методом двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу встановлено, що для інтерметалідного TiAlSiY зразка спостерігається найширший діапазон узагальнених значень показника Херста, що характеризує поверхню, як найбільш шорстку. З усіх покриттів найбільш гладку поверхню має багатошаровий зразок (TiAlSiY)N/MoN, що обумовлено високими значеннями теплопровідності та температури плавлення катоду з Mo.

5. Встановлено, що в покритті (TiAlSiY)N/MoN нанощарувата періодична структура виявляється найбільш чітко. Структура шарів рівна, плоска і не містить видимих дефектів, а границі їх розділу виразні. Розмір кристалографічного зерна є найменшим (9,7 нм) серед зразків серії та обумовлений малим періодом модуляції шарів. Така структура забезпечує максимальні значення нанотвердості та модуля Юнга, 36 ГПа та 406,8 ГПа, відповідно, що у 1,5 рази вище, ніж в покриттях з Cr та Zr. Різниця в структурі та властивостях багатошарових покриттів в першу чергу обумовлена відмінностями енергетичного впливу іонів Mo, Cr, Zr на радіаційно-стимульовані процеси формування шарів покриття.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати

1. Structural Features and Tribological Properties of Multilayer Coatings Based on Refractory Metals / A.D. Pogrebnjak, **Ya.O. Kravchenko**, O.V. Bondar, B. Zhollybekov, A.I. Kupchishin // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. — 2018. Vol. — 54. — No. 2, P. — 298–316.

2. Microstructure, phase composition and mechanical properties of novel nanocomposite (TiAlSiY)N and nano-scale (TiAlSiY)N/MoN multifunctional heterostructures / A.V. Pshyk, **Ya. Kravchenko**, E. Coy, M. Kempinski, I. Iatsunskyi, K. Załęski, A.D. Pogrebnjak, S. Jurga // *Surface & Coatings Technology*. — 2018. — Vol. 350. — P.376 – 390.

3. Experimental and numerical study of multicomponent nitride coatings based on TiAlSiY fabricated by CA-PVD method / Ya. O. Kravchenko, I. Iatsunskyi, O.V. Maksakova, B.V. Natalich, A.V. Dvornichenko, A.D. Pogrebnjak, V.N. Borysiuk // *Materials Research Express* — 2019. — Vol. — 6. — P. 066406-8.

4. Nano-multilayered coatings of (TiAlSiY)N/MeN (Me = Mo, Cr and Zr):Influence of composition of the alternating layer on their structural and mechanical properties / **Ya.O. Kravchenko**, L.E. Coy, B. Peplinska, I. Iatsunskyi, K. Załęski, M. Kempinski, V.M. Beresnev, P. Konarski, S. Jurga , A.D. Pogrebnjak // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2018. — Vol. 767. — P. 483 – 495

5. Multifractal Analysis of the Surfaces of Protective (TiAlSiY)N, Me_{1-x}N/CrN and Me_{1-x}N/ZrN Coatings / **Ya. Kravchenko**, B. Natalich, M. Opielak, V. Borysiuk // *Advances in thin films, nanostructured materials, and coatings*. — Singapore: Springer Nature Ltd., 2019. — P. 89-96.

6. Characteristics of Arc-PVD TiAlSiY and (TiAlSiY)N Coatings / **Ya. Kravchenko**, I.L. Lebedynskyi, I. Iatsunskyi, V.N. Borysiuk, M.K. Kylyshkanov, K.V. Smyrnova // 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties — 2017.— Vol 1. — P.01FNC02-1-01FNC02-4 – Ukraine.

7. Influence of the deposition conditions on the morphology and structural-phase state of multilayer vacuum condensates (TiAlSiY)N/MoN / **Ya.O. Kravchenko**, A.D. Pogrebnjak, I. Iatsunskyia, S. Jurga. — Poznań, Poland: NanoTech Poland International Conference & Exhibition. — P.104. – 2017.

8. The development of multielement and multilayered protective coatings based on (Ti, Al, Si, Y, Mo)N/A. Pogrebnjak, **Ya. Kravchenko**, M. Kylyshkanov, M. Lisovenko. — Zakopane, Poland: 10th International Conference "New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation. — P. 95. – 2017.

9. **Kravchenko Ya.O.** Development of multilayer condensates based on refractory compounds with a variable composition of the second layer in the composition / Ya.O. Kravchenko, O. Bondar, A. Pogrebnjak — Kazimierz Dolny, Poland: XII-th International Conference on Ion Implantation and other Applications of Ions and Electrons. — P. 97. — 2018.

10. Structure and phase composition of nanostructured functional coatings (TiAlSiY)N/MoN / **Ya.O. Kravchenko**, I. Iatsunskyi, O.V. Maksakova, A.D. Pogrebnjak, K. Kierczynski, T.N. Koltunowicz, P. Zukowski. — Kazimierz Dolny, Poland: XII-th International Conference on Ion Implantation and other Applications of Ions and Electrons. — P.98. — 2018.

11. **Kravchenko Ya.O.** Preparation and study of layered vacuum condensates based on refractory compounds with variable composition of the bilayer / Ya.O. Kravchenko, O. Bondar, A.D. Pogrebnjak. — Kyiv: 6th International Samsonov conference “Material Science of refractory compounds. — P.110. — 2018.

АНОТАЦІЯ

Кравченко Я.О. Структура та властивості багатошарових та багатоелементних покриттів нанометрового масштабу на основі (TiAlSiY)N/MeN (Me=Mo, Cr, Zr). – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Сумський державний університет, Суми; 2020.

Дисертаційна робота присвячена виявленню особливостей процесів синтезу, елементного і фазового складу, субструктури та властивостей багатоелементних та багатошарових покриттів нанометрового масштабу (TiAlSiY)N/MeN (Me=Mo, Cr, Zr), що синтезуються методом вакуумно-дугового осадження. Здійснено визначення зв'язків між структурою та механічними і трибологічними властивостями покриттів.

Встановлено, що склад і кристалічна структура багатоелементних нітридних шарів в одношарових і багатошарових покриттях подібні: формуються тверді розчини на основі кубічного TiN з кристалічною ґраткою типу NaCl (B1). Бінарні шари CrN та ZrN також мають ГЦК структуру типу NaCl, а в покриттях з Mo формується δ -MoN з гексагональною структурою. Найбільші значення нанотвердості та модуля Юнга отримано для багатошарового (TiAlSiY)N/MoN покриття та складають 36 ГПа та 406,8 ГПа, відповідно, що у 1,5 рази вище, ніж в покриттях з Cr та Zr. Зміцнення в першу чергу обумовлено найменшими серед зразків серії значеннями періоду модуляції шарів та розміром кристалографічного зерна у поєднанні з найбільш чітко вираженими ганицями між шарами композиції.

Мікротопологія покриттів TiAlSiY-серії вивчалася в рамках методу двовимірного мультифрактального флуктуаційного аналізу (2D-MFDFA). Для поверхні TiAlSiY покриття спостерігається найширший діапазон узагальнених значень показника Херста $h(q)$. Встановлено, що TiAlSiY зразок характеризується найвищою шорсткістю поверхні, а найбільш гладкій поверхні відповідає (TiAlSiY)N/MoN покриття

Ключові слова: вакуумно-дугове осадження, багатошарові покриття, мікроструктура, потенціал зсуву, нанотвердість, фазоутворення, конгруентний ріст, мультифрактальний аналіз.

АНОТАЦИЯ

Кравченко Я.О. Структура и свойства многослойных и многоэлементных покрытий нанометрового масштаба на основе (TiAlSiY)N/MeN (Me=Mo, Cr, Zr). – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Сумский государственный университет, Сумы; 2020.

Диссертационная работа посвящена выявлению особенностей процессов синтеза, элементного и фазового состава, субструктуры и свойств многоэлементных и многослойных покрытий нанометрового масштаба (TiAlSiY)N/MeN (Me = Mo, Cr, Zr), синтезируемых методом вакуумно-дугового осаждения. Определены связи между структурой, механическими и трибологическими свойствами покрытий.

Установлено, что состав и кристаллическая структура многоэлементных нитридных слоев в однослойных и многослойных покрытиях подобные: формируются твердые растворы на основе кубического TiN с кристаллической решеткой типа NaCl (B1). Бинарные слои CrN и ZrN также имеют ГЦК структуру типа NaCl, а в покрытиях с Mo формируется δ -MoN с гексагональной структурой. Наибольшие значения нанотвердости и модуля Юнга получено для многослойного (TiAlSiY)N/MoN покрытия и составляют 36 ГПа и 406,8 ГПа, соответственно, что в 1,5 раза выше, чем в покрытиях из Cr и Zr. Упрочнение в первую очередь обусловлено наименьшими среди образцов серии значениями периода модуляции слоев и размером кристаллографического зерна в сочетании с наиболее четко выраженными границами между слоями композиции.

Определено влияние активации подложки на адгезионную прочность многослойных (TiAlSiY)N/CrN ($U_{см} = -280$ В) покрытий, путем проведения серии скретч-тестов $L_{C1} - L_{C5}$ с варьированием нагрузок. Лучшие показатели демонстрирует образец после 30 мин очистки ионами N при $U_{см} = -1000$ В с подслоем Cr, для которого пластическое разрушение не наблюдается до 188,6 Н. Образец без подслоя Cr имеет самое низкое сопротивление критической нагрузке $L_{C5} = 150,1$ Н среди всех образцов серии.

Микротопология покрытий TiAlSiY-серии изучалась в рамках метода двумерного мультифрактального флуктуационного анализа (2D-MFDFA). Для поверхности TiAlSiY покрытия наблюдается наиболее широкий диапазон обобщенных значений показателя Херста $h(q)$. Установлено, что TiAlSiY образец характеризуется высокой шероховатостью поверхности, а наиболее гладкой поверхности отвечает (TiAlSiY)N/MoN покрытие.

Ключевые слова: вакуумно-дуговое осаждение, многослойные покрытия, микроструктура, потенциал смещения, нанотвердость, фазообразование, конгруэнтный рост, мультифрактальный анализ.

SUMMARY

Kravchenko Ya. O. Structure and properties of nanoscale multilayered and multielemental coatings based on (TiAlSiY)N/MeN (Me=Mo, Cr, Zr). – Manuscript.

Thesis for a candidate of physics and mathematics sciences degree, by specialty 01.04.07 – solid state physics. – Sumy State University, Sumy. – Sumy State University, Sumy, 2020.

The dissertation is devoted to the detection of features of synthesis processes, elemental and phase composition, substructure and properties of multi-element and multilayer nano-scale coatings (TiAlSiY)N /MeN (Me = Mo, Cr, Zr) synthesized by the vacuum-arc deposition method. The determination of the interrelations between the structure and mechanical and tribological properties of the coatings is done.

It is established that the composition and crystal structure of multi-element nitride layers in single-layer and multilayer coatings are similar: solid solutions based on cubic TiN with a crystal lattice of the NaCl (B1) structural type are formed. The binary layers of CrN and ZrN also have the fcc structure of the NaCl type, while the formation of δ -MoN phase with a hexagonal crystal structure is observed in Mo layers. The multilayer (TiAlSiY)N/MoN coating exhibit the highest values of nanohardness and Young's modulus of 36 GPa and 406.8 GPa, respectively, which is 1.5 times higher than the corresponding values for Cr and Zr coatings. These enhancements are primarily due to the smallest values of modulation period of the layers for these samples and the grain size in combination with the most clearly defined interfaces between the layers of the composition.

The micro-topology of TiAlSiY-series coatings was studied within the framework of the two-dimensional multifractal fluctuation analysis (2D-MFDFA) method. For the surface of TiAlSiY coating, the widest range of the generalized values of the Hurst index $h(q)$ is observed. It is established that the TiAlSiY sample is characterized by the highest surface roughness, while the most smooth surface corresponds to multilayer (TiAlSiY)N/MoN coating.

Key words: arc-vacuum deposition, multilayered coatings, microstructure, substrate bias, nanohardness, phase formation, congruent growth, multifractal analysis.

Підписано до друку 11.03.2020.
Формат 60×90/16. Ум. друк. арк. 1,1. Обл.-вид. арк. 0,9. Тираж 100 пр. Зам. №

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