

УДК 539.5,548.5,548.7
УКПП
№ держреєстрації 0117U002247
Інв. №

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

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи,
д-р фіз.-мат. наук, проф.
А.М. Чорноус
« ____ » _____ 20__ р.

ЗВІТ
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ СИНТЕЗУ НАНОСТРУКТУРНИХ
НАНОКОМПОЗИТНИХ ТА БАГАТОШАРОВИХ ПОКРИТТІВ
ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ У
МАШИНОБУДУВАННІ
(остаточний)

Керівник НДР
д-р фіз.-мат. наук, доц.

_____ О.А. Гончаров
« ____ » _____ 20__ р.

Рукопис закінчено 28 грудня 2019 р.

Результати даної роботи розглянуто науковою радою Сумського державного університету, протокол від 26 грудня 2019р. № 6

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР, д-р фіз.-мат. наук, доц.	_____	О.А. Гончаров
	24.12.2019 р.	(вступ, висновки)
Відповідальний виконавець, старш. наук. співроб., канд. фіз.-мат. наук, доц.	_____	А.М. Юнда
	24.12.2019 р.	(підрозділ 4.1)
Виконавці: Старш. наук. співроб., канд. фіз.-мат. наук, проф.	_____	Б.В. Лобода
	24.12.2019 р.	(підрозділ 2.1)
Старш. наук. співроб., д-р фіз.-мат. наук, проф.	_____	О.В. Зиков
	24.12.2019 р.	(підрозділ 4.1)
Старш. наук. співроб.	_____	О.Д. Міхалєв
	24.12.2019 р.	(вступ)
Мол. наук. співроб., аспірант	_____	І.В. Шелест
	24.12.2019 р.	(підрозділ 2)
Мол. наук. співроб., аспірант	_____	В.М. Рогоз
	24.12.2019 р.	(підрозділ 3)
Інженер, студент	_____	В.В. Буранич
	24.12.2019 р.	(підрозділ 1)
Лаборант, студент	_____	Д.О. Білоус
	24.12.2019 р.	(підрозділ 5.1)
Лаборант, студент	_____	С.В. Коваль
	24.12.2019 р.	(підрозділ 5.1)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 74 с., 7 табл., 26 рис., 89 джерел.

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

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

Мета роботи – встановлення основних закономірностей формування складу та структури нанокompозитних покриттів з прогнозованими функціональними властивостями, розробка технологічних рекомендацій до практичного застосування даних покриттів, дослідження процесів реактивного іонно-плазмового синтезу нанокompозиційних структур та розробка технологій синтезу функціональних покриттів для потреб машинобудування.

Дослідження включають в себе кілька експериментальних методик, а саме: рентгеноструктурний аналіз (XRD), растрова електронна мікроскопія (SEM), просвічуюча електронна мікроскопія з високою роздільною здатністю (HR-TEM), вторинна іонна мас-спектрометрія (SIMS), обернене Резерфордівське розсіювання (RBS) наноіндентування та дослідження трибологічних властивостей покриттів методом «Pin-on-disk».

Основним результатом, є визначення та вимірювання складових частин сумарної енергії магнетронного розпилення та їх впливу на формування наноструктури, та, відповідно, фізико-механічних властивостей плівок, що синтезуються.

Наукова новизна заключається у дослідженні впливу енергетичних факторів магнетронного розпилення на формування наноструктури, та, відповідно, фізико-механічних властивостей плівок.

Отримані наукові результати впроваджені у виробництво на ПрАТ «Новокраматорський машинобудівний завод» (Краматорськ, Україна) у вигляді прийнятих до практичного використання при проектуванні технологічних процесів для чистової обробки металів різанням наступних рекомендацій щодо: методики підготовки поверхні інструменту; технології нанесення зносостійкого покриття диборидів перехідних металів на ріжучій інструмент; вибору оптимальних параметрів системи та режимів різання за критерієм максимальної продуктивності за умови мінімізації часу та енерговитрат технологічного процесу.

ЗМІСТ

Вступ.....	5
1 Аналіз впливу параметрів розпилення різних магнетронних систем...7	7
2 Методики синтезу та дослідження структури, складу та властивостей нанокомпозитних плівок	13
2.1 Методики одержання та дослідження структури, складу та властивостей боридних плівок	13
3 Дослідження структури та властивостей нанокомпозитних плівок диборидів танталу	21
3.1 Вплив параметрів магнетронного розпилення на формування структури та властивостей плівок диборидів танталу	21
4 Дослідження структури та властивостей плівок диборидів гафнію....	34
4.1 Дослідження впливу енергетичних факторів на формування структури та субструктури плівок диборидів гафнію.....	34
4.2 Вплив структури на фізико-механічні властивості плівкового покриття	37
4.3 Трибологічні властивості	40
5 Вплив захисних покриттів на зносостійкість ріжучого інструменту..	44
5.1 Моделювання теплових полів в ріжучих пластинах із захисними покриттями.....	48
5.2 Результати апробації математичної моделі	52
6 Висновки	61
Перелік джерел посилання	64

ВСТУП

Наноструктурні покриття на основі диборидів, нітридів і карбідів перехідних металів все частіше застосовуються при модифікації поверхні деталей механічних і трибосистем. Проблема отримання наноструктурних матеріалів на основі диборидів перехідних металів з заданими фізико-механічними властивостями є вкрай актуальною в даний час в зв'язку перспективою їх застосування як захисних покриттів, що володіють високою термостабільністю і міцністю.

Найчастіше для отримання таких покриттів використовуються PVD методи, засновані на процесах взаємодії частинок у вакуумі. Змінюючи зовнішні параметри процесів магнетронного розпилення (робочий тиск, потужність розряду, температуру підкладки, відстань між мішенню і підкладкою, потенціал зсуву на підкладці), можна змінювати в широкому діапазоні параметри плазми в просторі масопереносу. Відповідно, змінюються потоки заряджених і нейтральних частинок, які беруть участь в осадженні і формуванні плівок на поверхні підкладки, що дає можливість отримувати покриття різної структури і складу з різними фізико-механічними властивостями [1, 2, 3]

Раніше було показано, що щільність енергії, яка передається зростаючому покриттю бомбардируючими іонами, являється основним фактором, який відповідає за формування структурного стану плівкового покриття та суттєво залежить від технологічних параметрів розпилювальної системи, яка використовується, тобто залежить від енергетики процесу [4, 5].

Енергетика процесу напилення - загальна енергія що доставляється зростаючій плівці - визначається наступними складовими: теплова складова, екзотермічна та радіаційна складові, а також кінетичні енергії прискорених іонів і нейтральних атомів, бомбардують підкладку^{5,6}. Залежно від величини енергії, що доставлена зростаючій плівці можуть формуватися покриття в різних структурних станах від аморфноподібного до нанокристалічного, що відповідно визначає їх фізико-механічні властивості [6, 7].

Аналіз структурних особливостей по одержуваних покриттів показує, що плівки диборидів перехідних металів можуть формуватися в різних структурних станах від аморфноподібного до нанокристалічного з текстурою зростання площиною (00.1). Характерним для даних плівок є те, що при зміні структури від аморфноподібного до нанокристалічного стану змінюється склад від достехіометричного до надстехіометричного, і розмір нанокристалітів від 1 до 50 нм, що відповідно призводить до зміни їх фізико-механічних характеристик.

Дослідження формування структури та її вплив на механічні та трибологічні характеристики проводилися для плівок дибориду титану (PVD) [8, 9, 10], а також для дибориду гафнію (CVD) [11, 12, 13]. Оброблені покриття характеризувались високою границею міцності при зсуві та виключною зносостійкістю при порівняно не високому коефіцієнті тертя, як на макро (~0.6) так і на нанорівні (0.08-0.12).

Одним із сучасних напрямків металообробки є розробка та створення покриттів для ріжучого інструменту, які витримують достатньо великі теплові та механічні навантаження з малим коефіцієнтом зносу та деформації. Покриття диборидів перехідних металів виділяються високою температурою плавлення, хімічної стабільністю і стійкістю до корозії, їх часто використовують в якості захисного покриття для ріжучого інструменту [14, 15]. Такі покриття забезпечують значну термічну стабільність при високих швидкостях різання та достатню зносостійкість інструменту, що значно підвищує робочий ресурс ріжучої насадки. Робочі характеристики таких конструкційних елементів залежать від впливу температури [16]. Складність експериментального вивчення теплових процесів у лабораторних умовах створює передумови для розробки, з використанням чисельних методів, математичних моделей теплових процесів, що відбуваються під час обробки металів різанням ріжучим інструментом із захисним покриттям. Незважаючи на значний інтерес вчених до цієї проблеми, питання впливу модифікованої поверхні на фізико-термічні властивості різального інструменту залишається актуальним на даний час [17, 18].

1 АНАЛІЗ ВПЛИВУ ПАРАМЕТРІВ РОЗПИЛЕННЯ РІЗНИХ МАГНЕТРОННИХ СИСТЕМ

В наших попередніх роботах [6, 19, 20] при ВЧ-магнетронном розпиленні формування сильної текстури (0.01) плівок диборида гафнію відбувалося при потенціалі зміщення на підкладкотримачі +50 В і температурі підкладки 500°C. При цьому, отримані плівки володіли найкращими фізико-механічними характеристиками. На підкладці з Т15К6 нанотвердість становила $H = 44 \pm 3,7$ ГПа і модуль пружності $E = 469 \pm 18$ ГПа, на стали 12Х18Н9 $H = 41$ ГПа, $E = 396$ ГПа. Однак в даному випадку використовувалася інша конфігурація, що ймовірно призводить до зміни енергетичних параметрів. Дибориди перехідних металів мають подібні структурні і субструктурні властивості, що відповідно визначають їх схожі фізико-механічні характеристики [21]. Проведемо порівняння результатів, отриманих в даній роботі, з результатами інших авторів в контексті впливу «зовнішніх» і «внутрішніх» параметрів МРС на формування структури і субструктури плівок диборидів перехідних металів.

В роботі [22], основною метою якої був пошук умов, при яких макронапруження σ , які генеруються в надтвердої плівці Ti-V з твердістю $H > 40$ ГПа при її зростанні, можуть бути знижені. Покриття були отримані при негативному зміщенні від -50 до -150 В і щільності іонного струму $j_s = 1$ mA/cm², температура варіювалася від 300°C до 700°C. Покриття були спрямовані до площини (0001) і мали твердість в межах від 59 до 77 ГПа, виміряної за допомогою наноіндентора Вікерса. Найбільш сприятливими енергетичними умовами фазообрання покриттів з надтвердих $H = 70$ ГПа і мінімальними стискають макронапружень (-0,3 ГПа) були: потенціал зсуву -50 В, і температура підкладки $T_s = 550^\circ\text{C}$. В продовження досліджень Maughofer з співр. [22, 23] спостерігали самоорганізацію надстехіометричних плівок TiV_{2,4} з сильною текстурою зростання площиною нормаллю до (0001). Авторами було показано, що фізико-механічні характеристики істотно

залежать від структурного стану плівки. Твердість, виміряна за допомогою наноіндентора Віккерса, в даному випадку підвищувалася з 25 ГПа (не текстурований стан) до 65 ГПа для надстехіометричних плівок $TiB_{2,4}$ з сильною текстурою зростання площиною нормаллю до (0001). Надалі автори провели дослідження фізико-механічних характеристик текстурованих плівок за допомогою наноіндентора Берковича. Показано, що отримані надстехіометричні покриття диборида титану зберігали свою нанотвердість ~ 48 ГПа і модуль пружності ~ 390 ГПа аж до температури відпалу $T_a \leq 900^\circ C$. Основні гіпотези збільшення твердості в 1,5–2 рази в надстехіометричних покриттях TiB_x , де $x > 2$ розглядаються в роботах [24, 25].

Bergerom та ін. в [8, 26] методом DC-магнетронного розпилення були отримані TiB_2 плівки з сильною текстурою (00.1), при цьому потенціал зсуву поданий на підкладку варіювався від +50 В до –200 В. Використання позитивного потенціалу зсуву дозволило змінити іонне бомбардування підкладки на електронне, що призводило до зниження залишкових напружень в отриманих покриттях. Незалежно від поданого потенціалу зміщення на підкладку все плівки мали сильну текстуру нормаллю до площини (00.1), при цьому ступінь текстури зменшувалася зі збільшенням негативних значень зсуву, про що свідчило збільшення FWHM піку (00.1), в той час як при позитивному зсуві вона не змінювалася аж до +50 В. Дуже висока швидкість осадження була зафіксована для TiB_2 покриттів. Було виявлено, що швидкість осадження збільшується зі збільшенням напруги зміщення. Вона була приблизно на 10% вище за +50 В в порівнянні з 0 В. Швидкість осадження при $U_s = +50$ В становила ~ 400 нм/хв. При зміні напруги U_s з негативної на позитивну, температура підкладки T_s в кінці напилення збільшується приблизно на $150^\circ C$. Однак T_s не суттєво відрізнялася в межах позитивних і негативних напруг U_s відповідно. Стовпчаста структура покриттів отриманих при негативному зміщенні була більш виражена, при позитивному зсуві стовпчатого зростання не було виявлено, а була виявлена щільна волокниста структура. Всі покриття мали

надстехіометрію по бору. Дослідження фізико-механічних характеристик за допомогою індентора Берковича показало, що все покриття демонструють значення H і E близько 50 і 600 GPa, відповідно при цьому найвищу нанотвердість 54 ± 9 ГПа при модулі пружності 600 ± 85 ГПа мали покриття, отримані при наступних параметрах: $U_s = +50$ В, $I_s = 13$ А, $T_s = 500$ °С, $a_D = 400$ нм/хв. При подачі позитивного зсуву U_s , незалежно від значення, були отримані покриття в станах з відносно низькими стискаючими залишковими напругами $\sigma_r \approx 0.5$ GPa. З іншого боку, подача негативного U_s призводить до того, що в покриттях виникають залишкові напруги в межах від -7 до -10 ГПа. В роботі інших авторів [27], TiB_2 покриття були отримані неактивним DC магнетронним розпиленням на підкладки з інструментальної (AISI H13 premium/EN X40 CrMoV 5-1-1). Параметри осадження, а саме, відстань між мішенню і підкладкою, струм розряду і потенціал зсуву, що подається на підкладку змінювалися з метою отримання кристалічних і добре структурованих плівок. При цьому потенціал зсуву U_s змінювався в межах від -150 до +150 В. Дослідження показали, що для позитивно зміщених підкладок, всі плівки були щільними, без стовпчатої структури і демонстрували (001) текстуру, що корелює з результатами, отриманими Berger-ом та ін. [8, 26]. При негативно зміщених підкладках, упорядкована структура з'являлася тільки при -150 В, внаслідок, як вказують автори, меншого нагріву поверхні підкладки під час іонного бомбардування в порівнянні з електронним бомбардуванням. Автори показали, що інтенсивність струму катода (розряду) і відстань між мішенню і підкладкою істотно впливають на швидкість росту плівки, при цьому найвища швидкість зростання 23 nm/min досягається при 0.85 А і 70 mm відповідно. Позитивно зміщені зразки мають швидкість росту істотно більшу, ніж негативно зміщені. Нажаль дослідження механічних властивостей отриманих покриттів в роботі [27] не проводилося. В роботі дослідників Mikula і ін. [28, 29, 30] були отримані TiB_2 покриття різного ступеня структурної досконалості (від аморфного до нанокристалічного) в залежності від негативного потенціалу

зміщення U_s та нагріву підкладки T_s . Залежно від значення енергії іонів E_{ib} , що бомбардують підкладку, змінювався структурний стан плівки і розмір ОКР. У разі осадження при плаваючому потенціал ($E_{ib} = 8$ eV), можна було спостерігати тільки дифракційні піки підкладки. Дифрактограми покриттів, отриманих при плаваючому потенціал, типові для аморфної або нанокристалічної структури з дуже невеликим розміром зерна. Збільшення щільності іонного струму на поверхні покриття під час росту за рахунок подачі на підкладку негативного потенціалу зміщення, призводить до появи в спектрах дифракційного піку (00.1) з амплітудою. Найсильніша текстура спостерігалася в діапазоні зсувів від -50 В до -100 В. Розмір нанокристалітів змінювався в діапазоні від 2 нм до 7 нм. Найкращі фізико-механічні характеристики $H = 49$ ГПа і $E = 560$ ГПа, були отримані для покриттів нанесених при $U_s = -100$ В, що корелює з отриманими іншими авторами [28, 29, 30], тоді як найнижчі значення (31 ГПа і 380 ГПа, відповідно) зафіксовані для покриттів при плаваючому потенціал (0 В). Стискаючі напруги, однак збільшувалися за рахунок посилення іонного впливу відповідно від $\sigma = -1,4$ ГПа до $\sigma = -5,4$ ГПа. В роботі [30] надтверді гексагональні TiB_2 покриття були осаджені на підкладки з карбїду вольфраму і кремнію (100) за допомогою DC магнетронного розпилення. Зростаючі плівки бомбардувалися іонами плазми внаслідок подання на підкладки негативної напруги від 0 до -700 В. Швидкість росту плівок при цьому змінювалася від 15 до 12 нм/хв. Всі плівки демонстрували переважну орієнтацію (001). Переважна орієнтація ставала найбільш вираженою для напружень на підкладці між -100 і -300 В. нанокристалічним структура виникала, коли потенціал зсуву підкладки був вище -400 В. Оцінка розміру зерна дала $5-20$ нм. Для всіх напруг на підкладці отримані TiB_2 плівки показали твердість по Віккерсу більше ніж 4000 HV0.015. Найвища твердість аж до 5000 HV0.015 була досягнута при потенціалі зміщення -200 В, в кореляції з найбільш впорядкованою текстурою (001). В роботі [10], були синтезовані надтверді покриття TiB_2 за допомогою HIPIMS методу при температурах підкладки 200°C і 300°C ,

відповідно. Потенціал зміщення на підкладці змінювався від 0 В до -200 В. Було досліджено вплив потенціалу зміщення при 200°C і 300°C на хімічний склад, фазову структуру, мікроструктуру, морфологію поверхні, механічні властивості і нанознос TiB_2 покриттів. Результати показали, що хімічний склад і мікроструктура істотно змінювалися зі збільшенням негативних значень потенціалу зміщення. При 200°C зміна напруги зсуву від -50 В до -100 В призводить до збільшення енергії іонів і рухливості адатомів на поверхні. Подальше збільшення потенціалу зміщення від -100 В до -200 В викликає ефект перерозпилення. TiB_2 покриття осаджене при -100 В демонструє найкращі механічні властивості ($H = 53$ ГПа і $E = \sim 300$ ГПа) і найменшу шорсткість поверхні. При 300°C , збільшення потенціалу зміщення від 0 В до -200 В, призводить до безперервного збільшення рухливості поверхневих адатомів, що надає домінуючий вплив на властивості покриттів. TiB_2 покриття з найкращими механічними характеристиками було отримано при потенціалі зміщення -200 В ($H = 48$ ГПа і $E = \sim 300$ ГПа). Для покриттів осаджених при 200°C , інтенсивності дифракційних піків швидко збільшувалися при збільшенні потенціалу зміщення від 0 В до -200 В. Значна переважна орієнтація (001) з'явилася, коли потенціал зсуву збільшувався від -50 В до -100 В. В той же час при 300°C , в TiB_2 покриттях спостерігалася орієнтація близька до випадкової. Ставлення V/Ti показує, що все покриття TiB_2 осаджені при різних температурах і потенціалах зміщення демонструють надлишок бору в порівнянні зі складом мішені.

У таблиці 1.1 зведені параметри магнетронного розпилення, відповідні найкращим фізико-механічними характеристиками одержуваних покриттів диборидів перехідних металів.

Вище наведений аналіз показує, що параметри визначають сумарну об'ємну щільність енергії доставляемую зростаючої плівці (або сумарну енергію припадаючу на один осаджений атом) при осадженні нанокристалічних плівок диборидів перехідних металів, що мають переважну текстуру росту нормаллю до площини (0.01) і володіють найкращими фізико-

механічними характеристиками, істотно залежать від параметрів МРС (див. Таблицю 1.1).

Таблиця 1.1 – Порівняльний аналіз впливу параметрів розпилення магнетронних систем на формування структури, складу та властивостей.

	[23]	[8, 26]	[29, 30]	[10]	[Goncharov]	[31, 6]
Фаза	TiB ₂	TiB ₂	TiB ₂	TiB ₂	HfB ₂	HfB ₂
Тип магнетронного розпилення	DC	DC	DC	HIPIMS	RF	RF
Матеріал підкладки	30CrMoV9, Ti, Si(100)	WC +Co	Si(001), HSS AISI 611, WC +Co	Si (100)	SS, Si(111)	SS
Швидкість осадження ad , нм/хв	52	402	84	~ 12,5	30	22
Температура підкладки T_s , °C	550	500	175	200	~400	100
Потенціал зсуву на підкладці U_s , В	-50	+50	-100	-100	0	+50
Густина струму на підкладці j_s , mA/cm ²	1	$I_s = 13$ А	2,7		0,25	
Текстура	0001	0001	0001	0001	0001	0001
В/Ме	2,4	2,17	2,4	2,45		2,4
Твердість H , ГПа	77(наноіндентор Вікерса)48,6(на но Берковича)	54±9 (наноіндентор Берковича)	48,6±1,8 (наноіндентор Берковича)	52,7 (наноіндентор Берковича)	45,8 (наноіндентор Берковича)	44,0±0,8 (наноіндентор Берковича)
Модуль пружності E , ГПа	600	600±85	562±18	298,6	305,6	469±18
Розмір нанокристаліту L , нм	82	5	13	28,5	5	20
Мікронапруження σ , ГПа	≈ 0	-0,5±0,2	-5,4			-8

Тому для кожної МРС існують свої власні значення цих параметрів, однак, очевидно, що величина щільності енергії повинна бути однаковою у всіх випадках для плівок диборидів перехідних металів, які мають подібні характеристики. Знання (контроль) величини щільності енергії, яка необхідна для отримання плівок із заданими властивостями, а саме її залежності від параметрів МРС, дозволить відтворювати дані покриття за допомогою МРС будь-якої конфігурації.

2 МЕТОДИКИ СИНТЕЗУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ, СКЛАДУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКОМПОЗИТНИХ ПЛІВОК

2.1 Методики одержання та дослідження структури, складу та властивостей боридних плівок

Покриття дибориду танталу були одержані на підкладках з неіржавіючої сталі AISI 302 у експериментальній багатофункціональній кластерно-іонній плазмовій системі з параметрами що задовольняли вимогам промислового виробництва. Основною метою цієї системи є синтез та обробка складних композиційних (у тому числі нанокompatитних) покриттів і конструкцій на основі TiN, AlN, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, Ta₂O₅ та їх комбінаціях. Дослідженні результати результати досліджень різних модульних компонентів та функціонування технологічного модуля високоякісних комплексних покриттів були опубліковані раніше в роботах [32, 33].

Новизною данної роботи виступає дослідження потоку газу аргона з різною енергією та густиною іонного струму, та їх вплив на структуру та механічні властивості плівок диборида танталу.

Багатофункціональний набір кластерів показаний на рис. 2.1. Система складається з магнетронів низького тиску 2 (фото на рис. 2.2b)

Розташована на задньому кінці камери, індуктивне джерело аргону плазми 3, розташоване всередині камери, і джерело іонів 7, розташоване на бічному фланці камери. Відносно розташування цих компонентів було обрано таким чином, щоб забезпечити можливість одночасної дії на оброблювану поверхню потоків атомів металів та іонів рідкого газу.

Джерело плазми було розміщене усередині вакуумної камери, що дозволило вибрати оптимальне співвідношення між відстанню від магнетрону (2) та плазмового джерела (3) до зразків на підкладкотримачі (9) (Рис. 2.1). ICP джерело з поставленою потужністю РФ до 1 кВт (частота 13,56 МГц) від генератора РЧ (4), який з'єднаний з індуктивними котушками через ВЧ коробку (5).

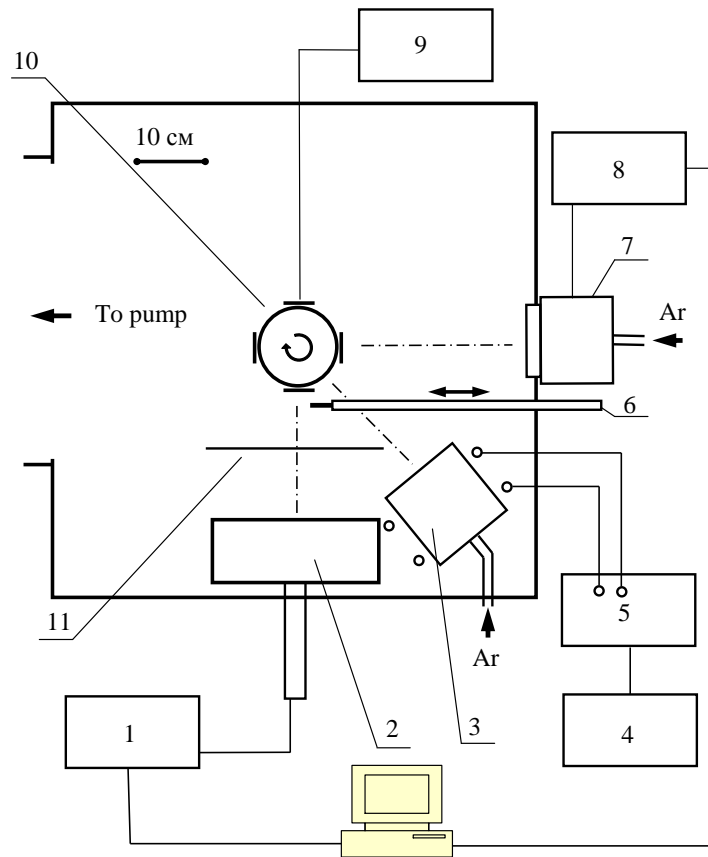


Рисунок 2.1 – Схема побудови кластеру для синтезу складних сполук. 1 - магнітронне джерело живлення постійного струму, 2 - магнетрон, 3 - джерело RF ICP, 4 - радіочастотний генератор, 5 - мікросхема РФ, 6 - датчик, 7 - джерело іонів, 8 - джерело живлення постійного струму, 9 - джерело живлення для поляризації зразків, 10 - система обертання зразків, 11 - затвор.

Багатоканальне джерело іонів "Радикал М" (7) виробляє іонний пучок аргону з середньою енергією 0,5–1 кеВ [34], спрямований на оброблені зразки і застосовувався для очищення поверхні зразка перед процесом нанесення покриттів. Використовуючи імпульсне або джерело живлення постійного струму (9) для поляризації робочого моменту, можна застосувати напругу константи або імпульси з різним робочим циклом до обернутого підкладкотримача (11).



Рисунок 2.2 – Фото джерела ІЧП (а), магнетрону (б) та фотографії всередині камери протягом процесу (в)

Ключовою новизною сучасної системи, порівняно з відомими конструкціями, є діапазон робочого тиску (0,4–2) мТорр, де рух іонів та атомів у режимі вільне падіння. Це дозволяє збільшити відстань магнетронно-підкладного тримача до 30-40 см, значно збільшити площа осадження та працювати з ІСР та «Радикальними» джерелами іонів. На рис. 2.3 показані вольт-амперні характеристики (CVC) магнетрону для таблетичних танталів та спечених цементних порошоків TaV_2 . Як видно з малюнка, CVC визначає основні параметри магнетронного розряду - цільової напруги U і загальний струм розряду I для осадження технологічних режимів. На рис. 2.3 основний технологічний режим у наших експериментах демонструється затіненим районом.

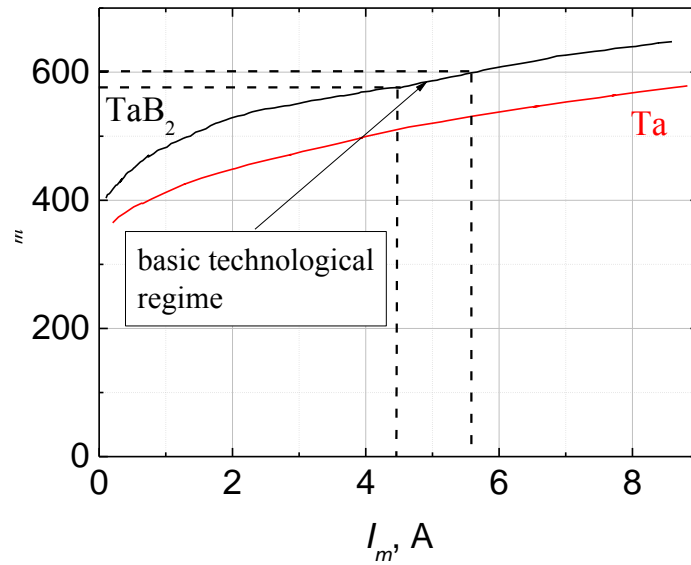


Рисунок 2.3 – Вольт-амперні характеристики магнетрона та базові технологічні режими (затінена ділянка) для розпилення покриттів TaB_2 . Тиск аргону становив $p = 0.8$ мТор.

Другим важливим параметром розпилення є густина іонного струму j_i на підкладкотримачі. На рис. 2.4 радіальні розподіли j_i представлені окремо для плазми магнетрону та ICP розряду. Розподіли виміряні за допомогою плоского зонда (рис.1) при потенціалах (-30) В.

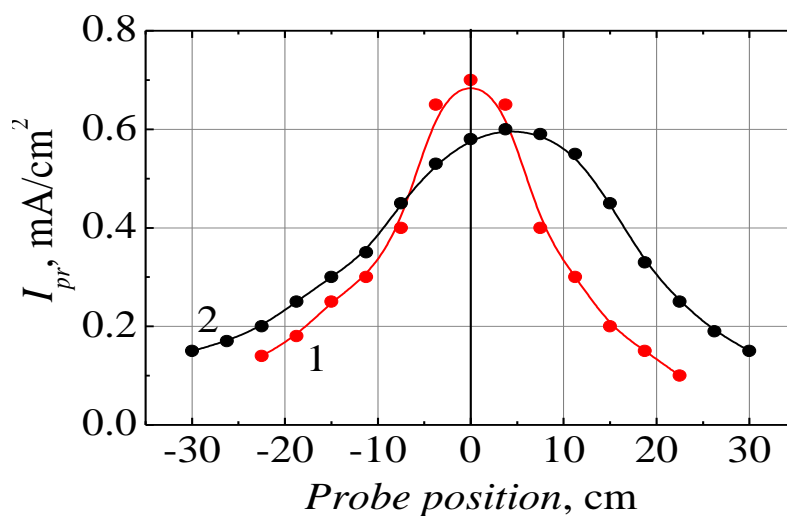


Рисунок 2.4 – Радіальні розподіли густини іонного струму на підкладкотримачі для плазми магнетрону (1) та ICP (2).

Основними параметрами під час технологічних процесів були моніторинг за допомогою ПК, а типові часові залежності цих параметрів та технологічних кроків представлені на рис. 2.5.

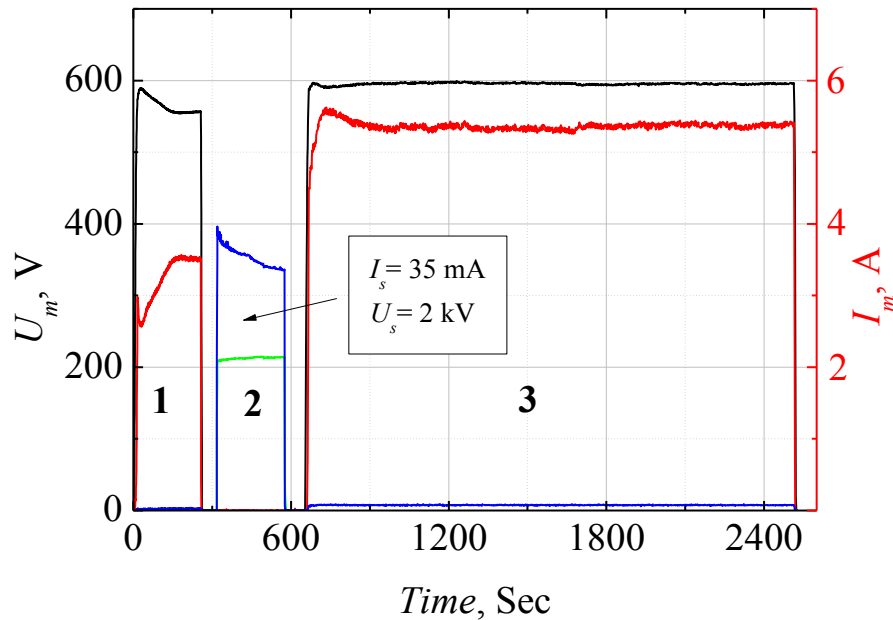


Рисунок 2.5 – Технологічний процес. 1- підготовка мішені, 2-очистка зразків, 3-розпилення плівки.

Методика синтезу плівок диборида гафнію. Для отримання плівок диборида гафнію застосовувалася горизонтальна ВЧ-магнетронного розпилювальна система на базі незбалансованого планарного магнетрона, розрахована на застосування стандартних круглих мішеней діаметром 120–125 мм і товщиною до 10 мм. Принципова схема розпилювального вузла представлена на рис. 2.6 [35] [ФП–2017]. Магнітне поле магнетрона, напруженістю порядку $4 \times 10^3 \text{ A/m}$ на поверхні мішені, створюється набором кільцевих постійних магнітів (Co-Sm) зі сталевим полюсним наконечником. Джерелом ВЧ потужності служить генератор з частотою 13.56 МГц і регульованою потужністю до 1 кВт, підключений до навантаження за допомогою узгоджувального пристрою, що представляє собою Г-контур реактивних елементів, і блокувального конденсатора, що забезпечує виникнення на мішені негативного автозміщення.

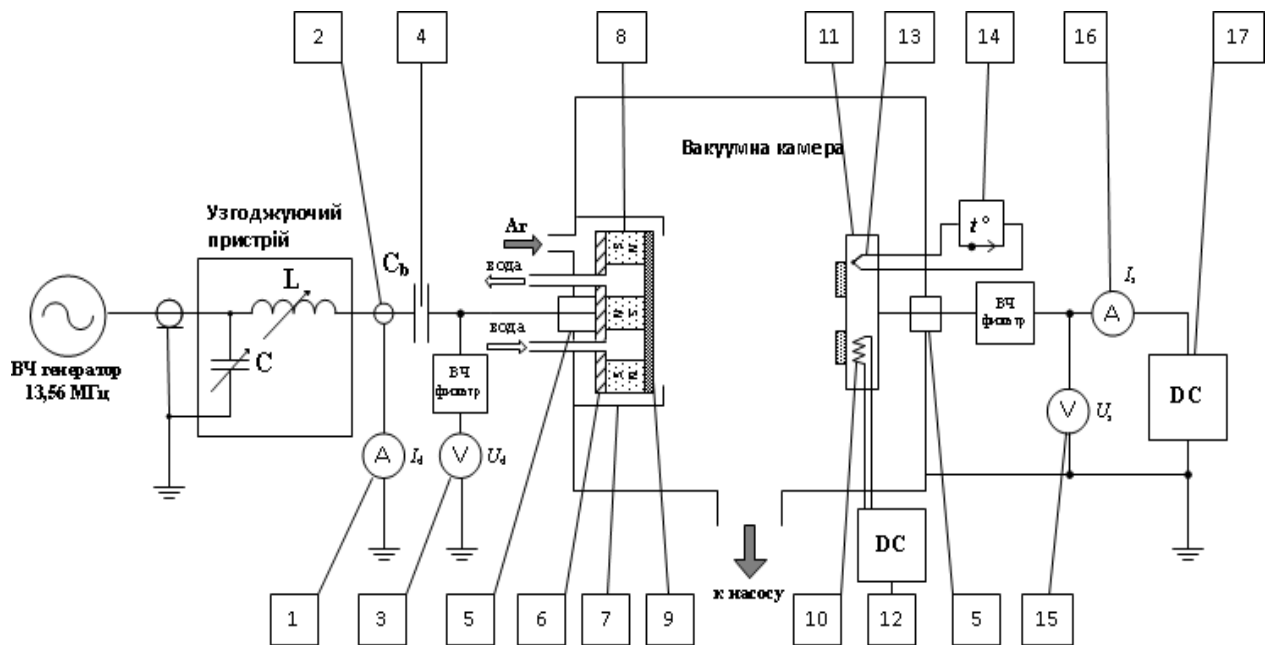


Рисунок 2.6 – Схема магнетронної розпилювальної системи:

1 - індикатор розрядного струму; 2 - пояс Роговського; 3 - індикатор негативного потенціалу автозміщення на мішені; 4 - блокувальний конденсатор; 5 - ізолятор; 6 - незбалансований магнетрон; 7 - анод; 8 - постійний магніт; 9 - мішень; 10 - нагрівач підкладкотримача; 11 - підкладкотримач; 12 - джерело живлення нагрівача підкладкотримача; 13 - термопара; 14 - датчик температури; 15 - індикатор потенціалу зміщення на підкладці; 16 - індикатор іонного струму через підкладкотримач; 17 - джерело живлення постійного струму для установки потенціалу зміщення на підкладці.

Плаваюча електростатична ємність в просторі між мішенню і заземленим екраном визначається геометричною конфігурацією, і регулюється величиною зазору D між ВЧ-електродом (мішенню) і заземленим екраном (рис. 2.6). Ця ємність впливає на ефективну потужність на електроді і втрати потужності у мережі. Цей зазор повинен бути менше товщини іонної оболонки (катодного темного простору), щоб у зазорі не виник розряд, проте при надмірному зменшенні зазору ростуть ємнісні втрати, і виникає небезпека пробоя (особливо при наявності у мішені гострих країв і

забруднень). Опори обсягу плазми і темних просторів змінюються з використовуваної частотою і умовами розряду та в основному залежать від типу робочого газу і тиску. Тому змінюючи величину зазору D в допустимих межах (з урахуванням мінімізації втрат потужності, що надається у розряд) ми можемо змінювати діапазон робочих тисків газу. Так, у разі $D = 8$ мм розряд горить при тисках $p_{Ar} \geq 0,87$ Па, а коли $D = 6,5$ мм розряд горить при менших тисках $p_{Ar} \geq 0,32$ Па.

Підкладкотримач електрично ізольований від корпусу установки керамічними ізоляторами і призначений для закріплення підкладок пластинчастого типу. До підкладкотримача через ВЧ-фільтр підключено джерело постійної напруги, що дозволяє подавати на підкладку потенціал зсуву в діапазоні від -100 до $+100$ В. Контроль величин потенціалів зміщення і іонних струмів на мішені і підкладці здійснюється стрілковими приладами (похибка вимірювань $\pm 5\%$). Нагрівання зразків здійснюється за допомогою вольфрамової розжарювальної спіралі діаметром 2 мм, хромель-алюмелева термопара забезпечує контроль температури до 1100 К.

Розпилення спеченої мішені HfB_2 проводилося в плазмі Ar^+ . Покриття диборида гафнію були нанесені на підкладки з нержавіючої сталі 12Х18Н10Т розміром $20 \times 10 \times 3$ мм попередньо відполірованні до шорсткості поверхні $R_a = 0.25$ мкм. Тиск залишкових газів в камері перед розпиленням становив $2 \div 3 \times 10^{-3}$ Па.

Під час розпилювання тиск робочого газу становив 0.87 Па; потужність ВЧ генератора 500 Вт; потенціал зсуву поданий на підкладку варіювався від $+50$ В до -50 В щодо землі з кроком 25 В. Відстань між мішенню і підкладкотримачем становила $d_{S-T} = 60$ мм. Температура підкладки підтримувалася на рівні $\sim 400^\circ\text{C}$. Загальний час для всіх експериментів становив 60 хвилин для всіх режимів.

Також під час розпилення були виконані заміри вольт-амперних характеристик плазмового/електронного струму на підкладці. Ілюстрацію технологічного процесу наведено на рисунку 2.7.

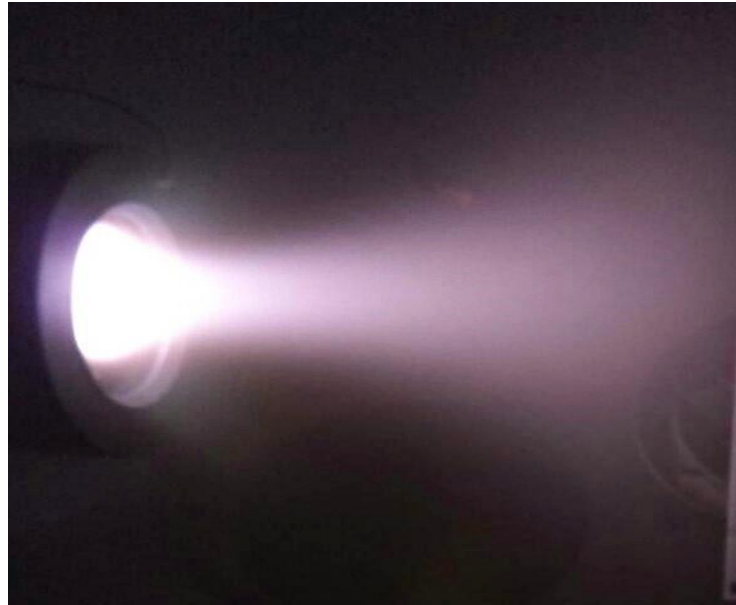


Рисунок. 2.7 – Процес розпилення мішені розбалансованим магнетроном.

При зазначених умовах були сформовані покриття HfB_2 із середньою товщиною ~ 1 мкм. Вимірювання товщини виконувалося на інтерферометрі Лінніка МП-4.

Рентгенодифракційне дослідження структури матеріалу було виконане на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3. Зняття проводилося у випромінюванні $\text{CuK}\alpha$ (довжина хвилі 0.154 nm) фокусуванням по Бреґг-Брентано $\theta - 2\theta$ (2θ - бреггівський кут). Значення сили струму і напруги на рентгенівській трубці складали 20 mA і 40 kV. Зйомка зразків проводилася з горизонтальними щілинами 4 mm на трубці і 1 mm на детекторі в режимі безперервної реєстрації зі швидкістю $2^\circ/\text{min}$ при діапазоні кутів 2θ від 20° до 80° . Розрахунок розмірів нанокристалітів і мікродеформацій проводився за методом Шеррера.

3 ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКОМПОЗИТНИХ ПЛІВОК ДИБОРИДІВ ТАНТАЛУ

3.1 Вплив параметрів магнетронного розпилення на формування структури та властивостей плівок диборидів танталу

Результати рентгеноструктурного аналізу плівок, отриманих методом неактивного ВЧ і ПС-магнетронного розпилення в середовищі Ar показали, що фазовий склад синтезованих плівок близький фазі TaB_2 (структурний тип – $A1B_2$, просторова група симетрії – $R\bar{6}/mmm$). Зупинимося детальніше на залежностях у формуванні структури, складу і відповідно фізико-механічних характеристик синтезованих плівок від потенціалу підкладки в режимах ПТ і ВЧ-магнетронного розпилення, при яких були отримані плівки [36, 35].

ВЧ-магнетронне розпилення

Результати рентгеноструктурного досліджень, представлених на рис. 3.1, показали принципний вплив потенціалу зміщення на формування плівок. В разі заземленого підкладкотримача (з нульовим потенціалом зміщення) відбувалося зростання текстурованих нанокристалічних плівок TaB_2 (рис. 3.1a). У процесі формування покриттів брали участь всі частинки, присутні в потоці масоперенесення. Енергія частинок в потоці масоперенесення була пропорційна середній електронній температурі плазми розряду.

При подачі на підкладкотримач потенціалу зміщення +50 В ступінь текстури плівок збільшувалася (рис. 3.1b), при цьому відбувалося зміщення положення ліній (00.1) і (00.2). Подача позитивного потенціалу зсуву підвищила енергію падаючих частинок (іонів і електронів), стимулюючи процес кристалізації, що сприяло зростанню сильної текстури.

Подача на підкладкотримач негативного зміщення (-50 В) надає найбільш істотний вплив на механізм утворення покриттів – формувалася аморфноподібна фаза TaB_x (рис. 3.1c).

Таким чином, при потенціалах зміщення 0 В і +50 В на підкладкотримачі при ВЧ-магнетронном розпиленні, формувалися текстуровані плівки з

переважним зростанням по нормалі до площини (00.1) (рис. 3.1a,b). Наявність негативного потенціалу (–50 В) призводило до утворення нетекстурованих нанокристалічних покриттів (рис. 3.1c).

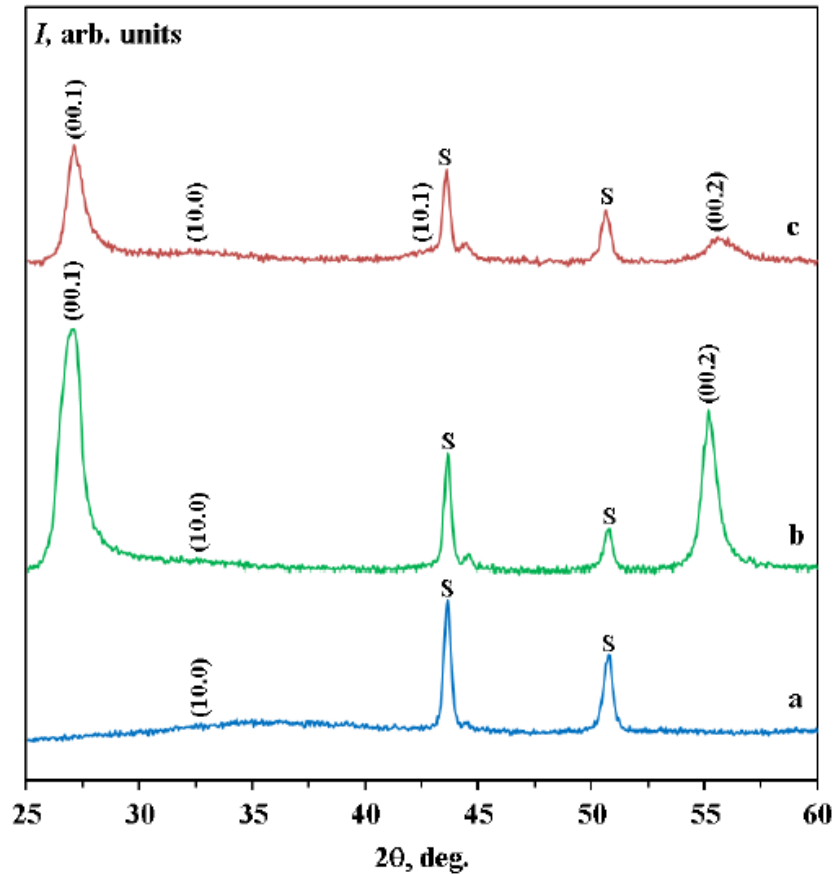


Рисунок 3.1 – Дифрактограми плівок диборида танталу отриманих ВЧ-магнетронним розпилюванням при різних потенціалах зсуву: а) –25 В, б) +50 В, с) 0 В, S – рефлекси підкладки.

Параметри решітки плівкових покриттів істотно відрізнялися від табличних значень ($a = 0,30981$ нм, $c = 0,32266$ нм): параметр « a » змінювався в межах 0,3157–0,3244 нм, параметр « c » – 0,3271–0,3333 нм, що ймовірно пов'язано з особливостями формування структури і субструктури плівок TaB_2 . Розмір нанокристалітів змінювався в межах від 24 до 42 нм. Зі збільшенням розміра нанокристалітів зростала досконалість текстури сформованих покриттів.

Дослідження фізико-механічних властивостей показало істотну різницю

характеристик плівок, отриманих при різних потенціалах зміщення, і мають різну структуру. Отримані текстуровані покриття зі стовпчатою структурою демонстрували підвищення значення нанотвердості і, відповідно, модуля пружності від 35 ГПа і 266 ГПа (заземлена підкладка) до 44 ГПа і 348 ГПа (потенціал зсуву +50 В) [36]. Аморфноподібні покриття, отримані при подачі на підкладку негативного потенціалу зміщення, за своїми фізико-механічними характеристиками істотно відрізнялися від покриттів, описаних вище. Твердість покриттів 11,5 ГПа (при потенціалі зміщення -25В) виявилася менше в порівнянні з її значенням для масивного стану диборида танталу стехіометричного складу (25 ГПа). Однак при цьому модуль пружності плівок виявився трохи нижче – 232 ГПа і 262 ГПа відповідно.

ПС-магнетронне розпилення

У разі, коли для нанесення покриттів використовувалася магнетронна система на постійному струмі, рентгеноструктурні дослідження показали, що при заземленій підкладці, плаваючому потенціалі і при подачі на неї позитивного чи негативного потенціалу зміщення формувалися текстуровані плівки з переважним зростанням по нормалі до площини (00.1), близькі за складом до стехіометричної фази TaB_2 .

При заземленому підкладкотримачі формувалися плівки з текстурою зростання площиною (001), спостерігалася слабка асиметрія піків (001) і (002), при цьому мали місце піки зі слабкою інтенсивністю – (100), (101), (111), (102) (рис. 3.2а).

Подача негативного потенціалу зміщення -50В (рис. 3.2с) призводить до підсилення ступеня текстури площиною (00.1). При цьому мали місце тільки піки (00.1) і (00.2).

При плаваючому потенціалі (рис. 3.2b), на відміну від негативного, ступінь текстури істотно зменшується, при цьому виявляється дифракційний пік відповідний площині (101), цей пік має розмиту форму, що характеризує наноструктурний стан плівки, також більш інтенсивно проявляють себе дифракційні піки (100), (002) і (111). Ступінь асиметрії (001) і (002) посилюється.

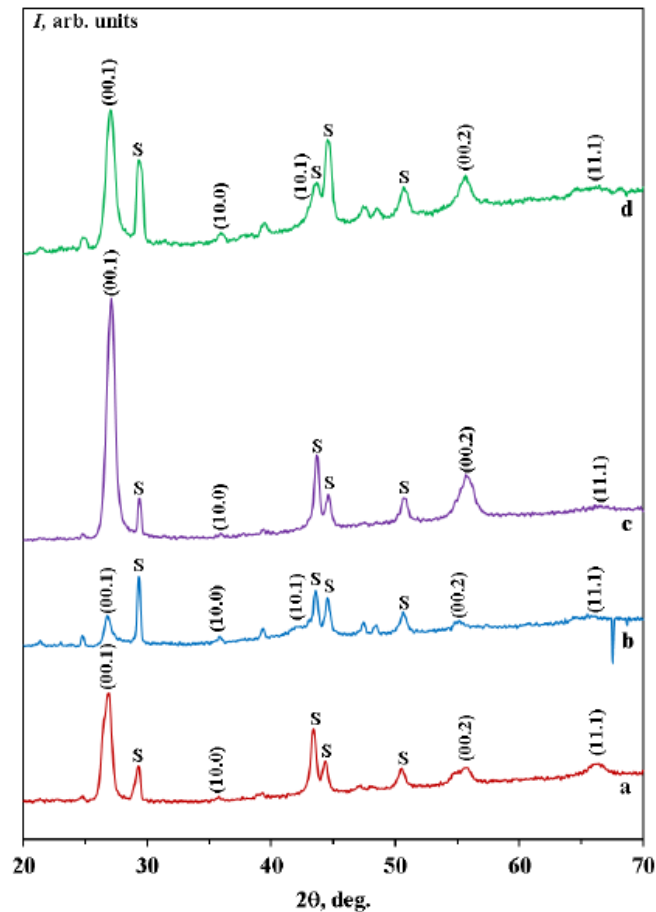


Рисунок 3.2 – Дифрактограми плівок дибориду тантала отриманим ПС–магнетронним розпиленням, при різних потенціалах зсуву: а) земля, б) плаваючий потенціал, с) – 50 В, d) +50 В, S – рефлекси підкладки.

Подача позитивного потенціалу зсуву, також призводить до значного підвищення ступеня текстури, спостерігається суттєва асиметрія піків (001) і (002), що вказує на дефекти упаковки.

У таблиці 3.1 наведені узагальнені режими магнетронного розпилення та відповідні їм параметри отриманих плівок.

Сильно текстуровані плівки, отримані при негативному і позитивному потенціалі зміщення, (таблиця 3.1) мали параметри решітки: $a = 0.3114\text{--}0.3117$ нм, $c = 3.3317$ нм, які були істотно більше ніж табличні ($a = 0.30981$ нм, $c = 0,32266$ нм).

Таблиця 3.1 – Режими магнетронного распилення і відповідні їм параметри отриманих плівок диборида танталу.

Зразок	МРС	Потужність, кВт	Товщи на плівки, мкм	Потенціалс уву U_s , В	Температура підкладки T_s , °С	Розмір нанокристаліту, нм	Параметри решітки,			Текстура
							a	c	c/a	
I.1	ВЧ	0,5	1	0	500	24	0,3157	0,3271	1,04	слабка (001)
I.2		0,5	1	-50	140	3-5	-	-	-	аморфноподібна
I.3		0,5	1	+50	110	42	0,3244	0,3333	1,03	сильна (001)
II.1	ПТ	3	0,8	Плаваючий (-17 В)	150	32,293	0,3089	0,32452	1,05	слабка(001)
II.2		3	0,8	0	150	32,668	0,3096	0,33041	1,07	слабка (001)
II.3		3	0,8	-50	200	32,293	0,3114	0,33317	1,07	сильна (001)
II.4		3	0,8	+50	200	27,798	0,3117	0,33317	1,07	слабка(001)
Картотека JCPDS							0,30981	0,3226	1,04	

У плівках отриманих при заземленій підкладці параметри зменшувалися, причому параметр «а» майже збігався з табличним, а параметр «с» зменшувався в порівнянні з попередніми зразками, але щодо табличних даних був великим за величиною. При плаваючому потенціалі значення параметрів решітки «а» і «с» незначно відрізнялися від табличних - в рамках похибки.

Для аналізу елементного складу було використано два ядерно-фізичних методу аналізу: Резерфордське зворотне розсіювання іонів (RPO) і вторинна іонна мас-спектрометрія (BIMS).

RPO аналіз проводився на прискорювачі іонів He^{+3} енергією 1,3 MeV, енергетичне дозвіл якого складає 16 keV. Для обробки спектрів RPO були використані дві програми: RESOLNRA і Simnra.

BIMS аналіз проводили на установці SAJW 0.5, обладнаній аргонної гарматою Physical Electronics і квадрупольним мас-аналізатором QMA-410 Balzers. Перед початком досліджень проводилася попередня реєстрація спектрів мас з метою калібрування установки. Розміри витравленого кратера становили 1.6 мм × 1.6 мм, енергія пучка іонів задавалася рівною 1,72 keV,

ток $\sim 0,3 \times 10^{-6}$ А, при цьому середня швидкість розпилення становила 0,6 нм/хв. Вторинні іони реєструвалися тільки в центральній частині кратера, площа якого становила лише 15% від загальної площі кратера. Досить низька енергія пучка дозволяє позбутися від ефекту змішування іонів, що виникає під час розпилення матеріалу покриття.

Вимірювання швидкості зносу і коефіцієнта тертя проводили за схемою «Pin-on-disk» в Lublin Technical University.

На рис. 3.3 представлені спектри POP (RBS) для чотирьох зразків з покриттями TaV_2 . Як видно з малюнка, у всіх зразках крім 11–1 спостерігається неоднорідний розподіл концентрації елементів по товщині плівки.

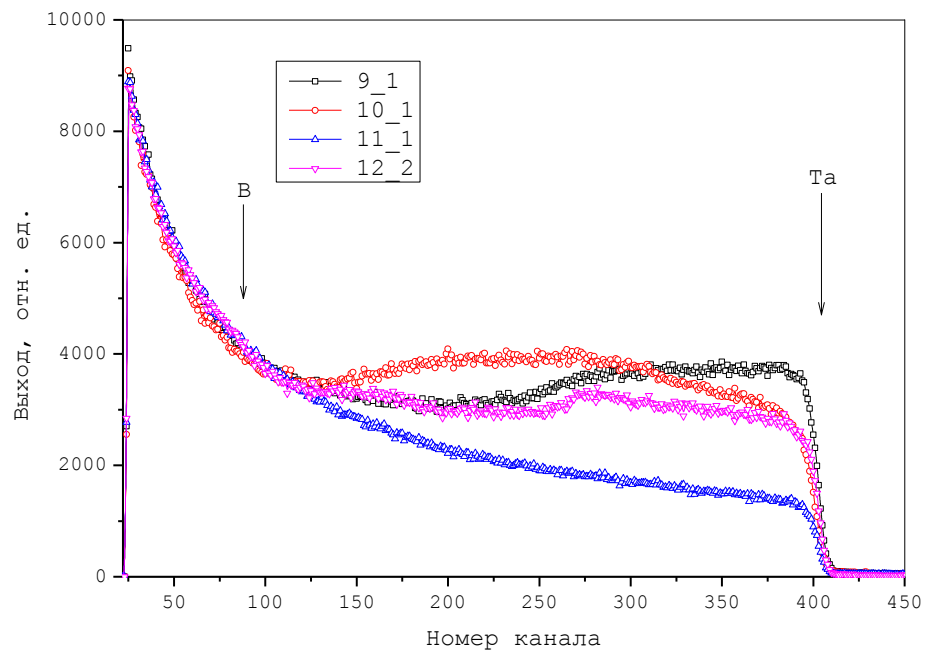


Рисунок 3.3 – Спектри POP для чотирьох зразків з покриттями TaV_2 .

Моделювання плівки Ta_xV_{1-x} за програмою Simnra показало, що при стехіометрическом співвідношенні компонент в покритті ($x = 0.33$) сигналу від легкої домішки В немає, тобто його не вдалося виділити. Однак при концентрації Та приблизно 10at.%, з'являється сигнал від В.

На рис. 3.4 наведені профілі елементів в зразках з покриттями і ми можемо переконатися в неоднорідності домішки (атомів) по глибині.

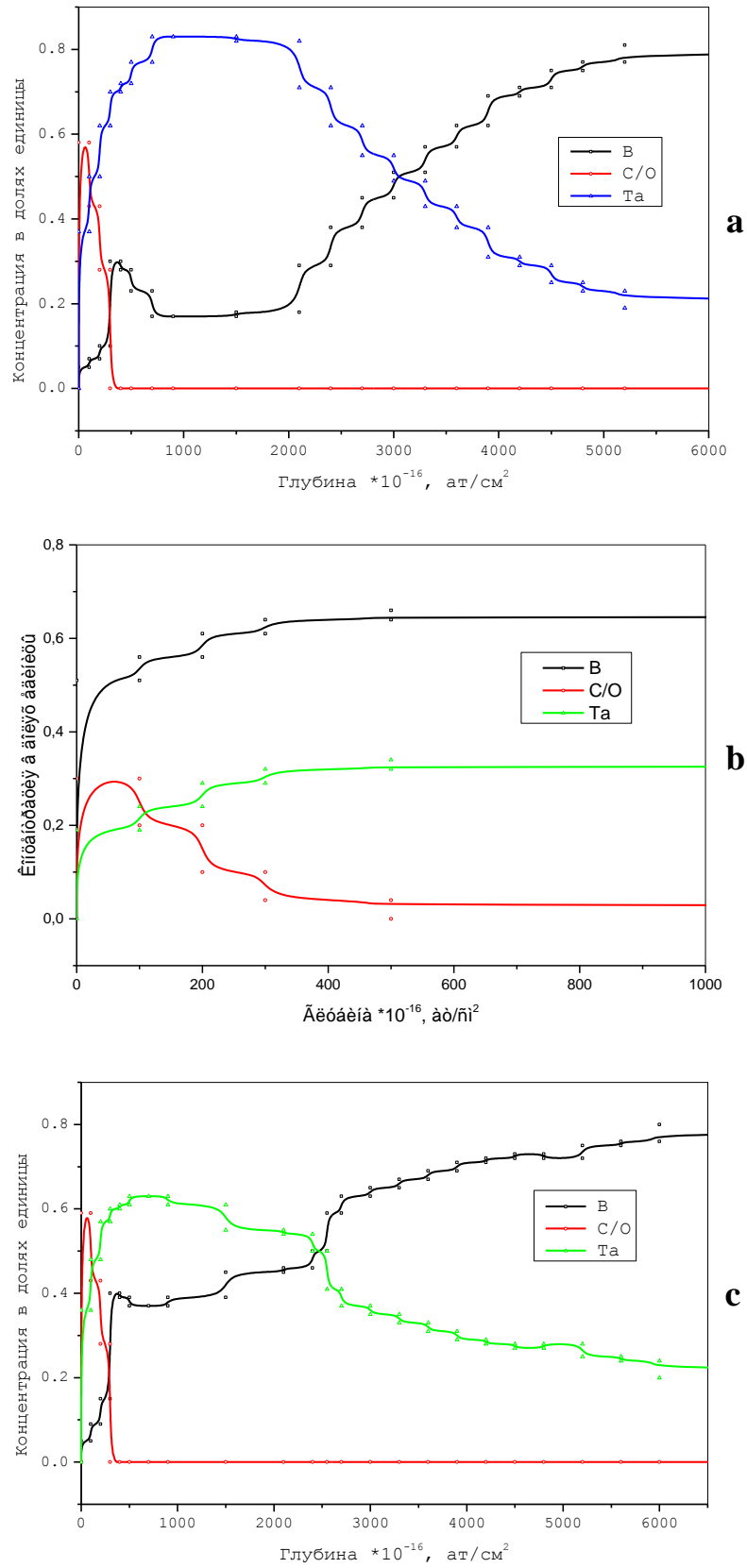


Рисунок 3.4 – Профілі елементів в зразках з покриттями TaB₂: а) зразок 10–1; б) зразок 11–1; с) зразок 12–1.

Як нам здається, це пов'язано з технологічними параметрами осадження. Слід зазначити також, що RBS метод виступає як еталон для визначення концентрацій важких елементів тому нормується на щільність атомів знаходяться в плівці (решітці). У той же час метод ВІМС (SIMS) є більш чутливим до більш легких елементів і його межа виявлення концентрацій може досягати 10^{-6} at.% по деяким елементам.

На рис. 3.5 наведено первинний профіль елементів отриманий за допомогою ВІМС (струм іонів в логарифмічною шкалою від часу розпилення). Оскільки швидкість розпилення атомів від іонів Ag в значній мірі залежить від стану покриття (нано-, мікро-, полікристалічне) ми спостерігаємо нерівномірний розподіл елементів по глибині, все це накладає свої умови на спектр. Однак застосування розрахунків і обробка спектрів дозволили оцінити товщину покриття (близько 1 μm) і отримати співвідношення концентрації елементів по глибині покриття (плівки).

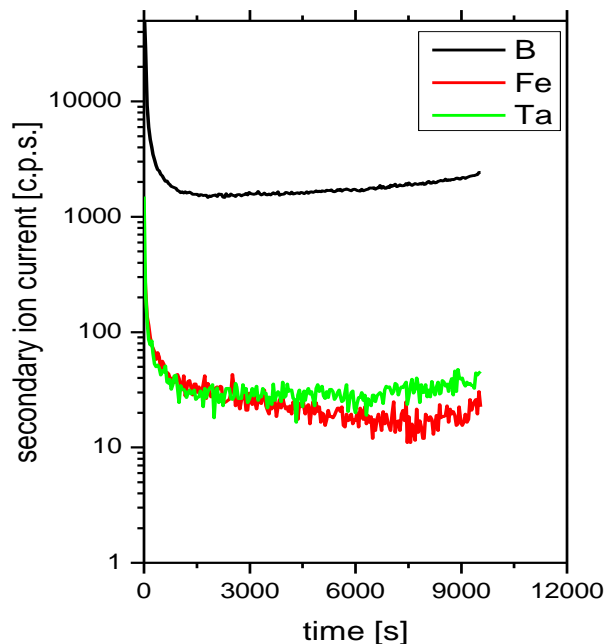


Рисунок 3.5 – Первинний профіль елементів отриманий за допомогою ВІМС (струм іонів в логарифмічною шкалою від часу розпилення).

На рис. 3.6 представлені профілі елементів по глибині покриття. Незважаючи на нерівномірний профіль, в окремих випадках співвідношення

Та до В складає 30 до 60 ÷ 70%. Реальна концентрація бору змінюється від 90% в поверхневому шарі до 70% в глибині, і місцями опускається до 60%. Тобто якщо слідувати ВІМС аналізу, отримані покриття є надстехіометричними $B/Ta \approx (2.1 \div 2.3)$.

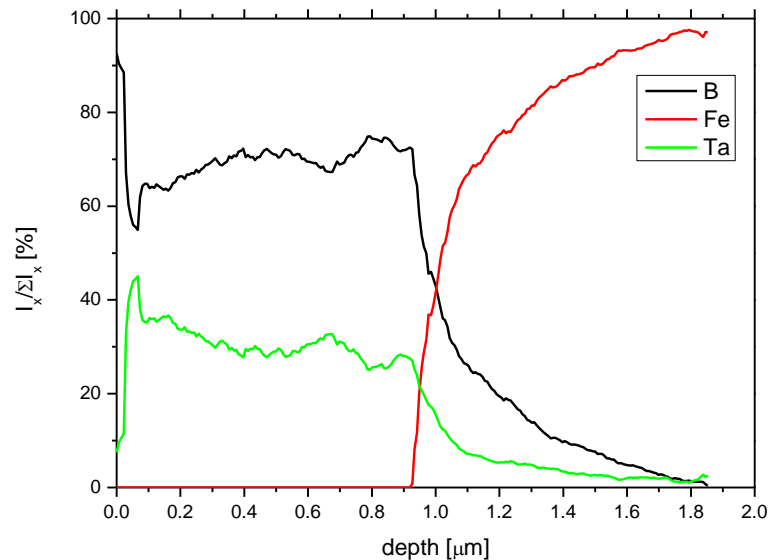
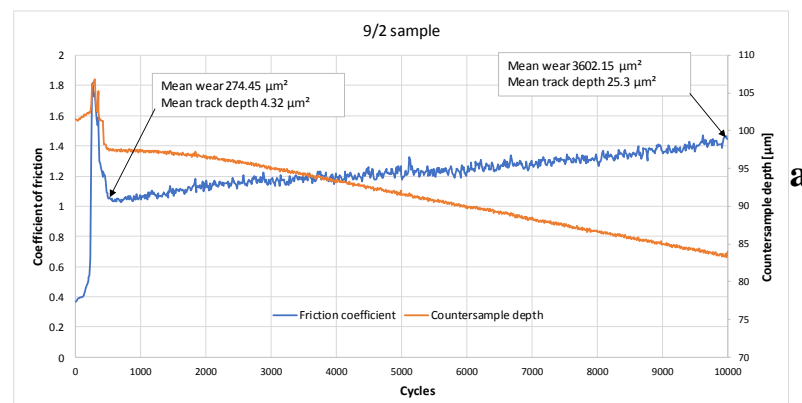


Рисунок 3.6 – ВІМС аналіз профілю плівки TaB_2 по глибині для зразка 11–2.

На рис. 3.7 а, б, с представлені результати випробувань за схемою «Pin-on-disk». Як видно з представлених результатів, досить високі значення коефіцієнта тертя для цих покриттів. Найкращі значення коефіцієнта тертя близькі до 1 отримані для покриття (sample 9–2) та іншого покриття (sample 10–2). Однак найменше значення зносу спостерігається в зразках 12–1 ($1007.87 \mu m^2$), а для двох інших серій ці значення значні – майже в три рази вище $3602.15 \mu m^2$ та $3440.5 \mu m^2$ для 9–2 і 10–2 відповідно.



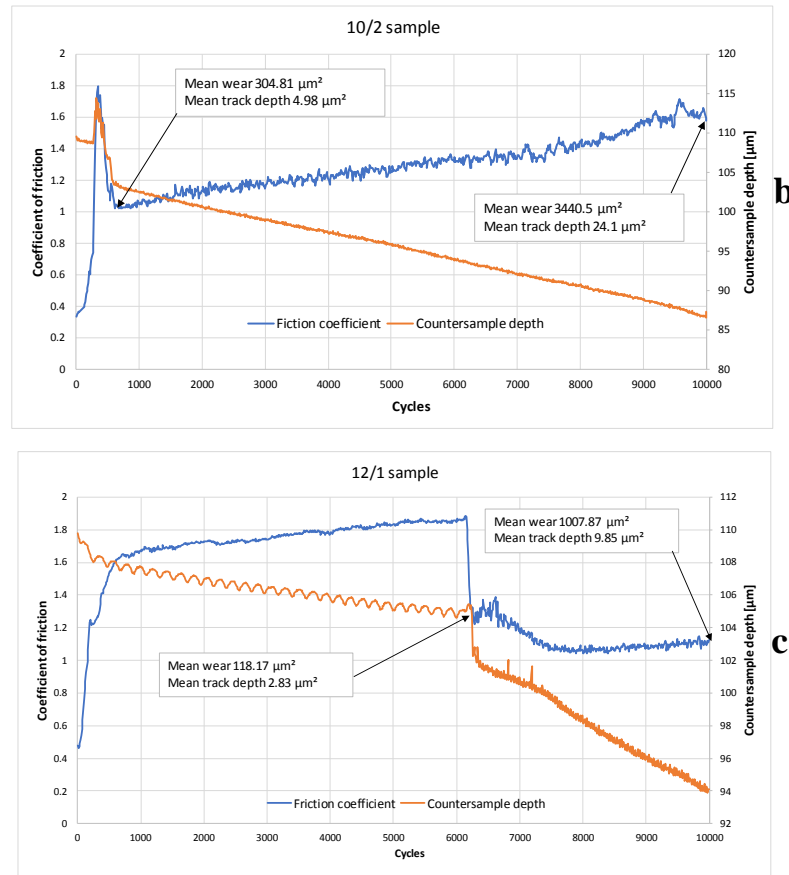


Рисунок 3.7 – Результати випробувань по схемі «Pin-on-disk» для зразків з покриттями TaB₂: а) зразок 9–2; б) зразок 10–2; в) зразок 12–1.

Обговорення результатів

Проведемо порівняльний аналіз отриманих нами результатів з останніми результатами отриманими іншими авторами при осадженні плівок диборида титану за допомогою ВЧ-і ПТ-магнетронних розпилювальних систем. Плівки диборида титану обрані для порівняння як найбільш вивчені з усіх диборидів перехідних металів.

Результати отримані в роботі [30], показують що збільшення негативного потенціалу зміщення що подається на підкладку при отриманні TiB₂ плівок ПТ-магнетронним розпиленням призводить до поступової зміни мікроструктури від аморфної до сильнотекстурованої (00.1). В даному випадку найбільш сильна текстура спостерігалася при потенціалах зміщення до -100 В і температурі підкладки 175°C , при цьому були отримані сильнотекстуріровані надстехіометричні плівки зі складом 2.3–2.4, які

мали нанотвердість 48.6 ± 3.1 і модуль пружності 562 ± 18 ГПа, що корелює з раніше отриманими результатами. В роботі [27] TiB_2 плівки були отримані ПС-магнетронним розпиленням на кремнієві (100) підкладки при кімнатній температурі і потенціал зсуву -100 В. При цьому плівки були надстехіометричні і мали сильну текстуру з переважною орієнтацією (001). Також сильнотекстурованні надстехіометричні плівки були отримані авторами [37, 38] при розпилюванні складових мішеней, при цьому ERDA для отриманих плівок показав $\text{Ti}:\text{Al} = 0.71:0.29$, $(\text{Ti}+\text{Al}):\text{B}=1:3.08$.

Рентгеноструктурний аналіз в роботі [37] показав, що всі покриття TiB_2 отримані при низьких ВЧ-потужностях демонструють широкий дифракційний пік, відповідний фазі TiB_2 з переважною орієнтацією (101). Так як площина (00.1) має найвищий коефіцієнт упаковки, то для створення такої орієнтації необхідні енергетичні адатоми. При збільшенні потужності розпилення до 350 Вт, температури підкладки до 400°C і часу розпилення до 3 годин плівка починає орієнтуватися в напрямку (00.1). Розвиток сильної текстури (00.1) в покритті відбувається при зменшенні відстані між мішенню і підкладкою від 100 мм до 60 мм і при потужності розпилення 200 Вт.

Наведені результати корелюють з отриманими нами для плівок диборида танталу.

Принципова відмінність в режимах ПТ і ВЧ-магнетронного розпилення при яких були отримані сильнотекстуровані, з текстурою зростання (00.1), надстехіометричні плівки диборида танталу (зразки I.3 і II.3 в табл. 1), пов'язане з властивостями плазми ПТ і ВЧ розрядів.

ВЧ-розпилення мішені відбувається завдяки виникненню на ній негативного щодо плазми потенціалу автозміщення [38]. Механізм виникнення негативного зсуву потенціалу пов'язаний з тим, що при подачі ВЧ-напруги на вміщену в плазму мішень на її поверхню починають поперемінно надходити електронний і іонний струми. У цьому випадку електричний струм в позитивний напівперіод ВЧ-напруги значно перевершує іонний струм в негативний період, що пояснюється значно більшою

рухливістю електронів в порівнянні з іонами, внаслідок чого на поверхні мішені накопичується негативний заряд і, отже, зростає негативне напруга. Протягом більшої частини періоду ВЧ-напруга негативно щодо плазми, а його постійна складова (автозсув) при співвідношенні площ потенційного і заземленого електродів менше 1 дорівнює приблизно амплітуді ВЧ-напруги [38].

Відповідно, розподіл потенціалу в постійному і ВЧ магнетронних розрядах відрізняється через різні механізми утримання електронів в електромагнітній пастці. У ВЧ розряді плазма володіє деяким постійним позитивним потенціалом U_p по відношенню до обох електродів, а щільність плазми біля підкладки при ВЧ розряді істотно вище, ніж в розряді постійного струму. У ПС-магнетронній системі потенціал плазми близький до потенціалу камери і підкладки, а максимум щільності плазми спостерігається поблизу мішені магнетрона. Тому слід очікувати, що енергія, що підводиться до підкладки іонами аргону в ВЧ розряді, вище, ніж в розряді постійного струму.

Відмінності цих властивостей також характеризує відношення j_i/j_n потоків іонів, бомбардуючих плівку, j_i і атомів j_n , що конденсуються на поверхні. У роботах [39, 40, 41, 42, 43] експериментально і теоретично показано, що високе відношення потоків іонів до атомів вигідно для епітаксійного росту покриття при низьких температурах. ВЧ розряд характеризується більш високим відношенням j_i/j_n (приблизно в 4–10 раз) в порівнянні з розрядом на постійному струмі.

Останні дослідження [44] продемонстрували, що критичним параметром впливу на мікро- і наноструктуру, елементний і фазовий склад і фізичні властивості покриттів являється сумарна енергія, яка надходить на підкладку при осадженні одного атома. Сумарний потік енергії складається з:

- рівноважного нагрівання зразка;
- нерівноважного нагріву поверхні за рахунок релаксації кінетичної енергії іонів, електронів і швидких нейтралів;

- екзотермічної енергії хімічних реакцій при синтезі складнокомпозиційних з'єднань;
- радіаційної енергії випромінення плазми.

Як показали наші дослідження [45, 46, 47], незалежне управління потоками іонів і розпиленних атомів в ВЧ і ПТ магнетронних системах зустрічає істотні труднощі.

Необхідно відзначити, що незважаючи на широке використання ВЧ і ПТ МРС в промисловості для отримання нових покриттів, фундаментальні дослідження властивостей газових розрядів в магнітному полі залишаються актуальним завданням [48, 49, 50, 51]. До теперішнього часу сформувалися тільки якісні картини процесів в газорозрядній плазмі магнетронного розряду, а кількісне визначення параметрів потоків заряджених частинок в кожній технологічній системі вимагає спеціальних експериментальних досліджень. Причинами цього є:

- сильна анізотропія параметрів плазми;
- значні коливання і «шуми» потенціалу плазми, які обумовлені аномальною рухливістю електронів поперек магнітного поля;
- інтенсивний потік атомів металу з мішені магнетрона, який запилює діелектричні ізолятори, що істотно ускладнює зондові і електротехнічні вимірювання параметрів заряджених частинок;
- в ВЧ системах величина реактивного струму в зовнішніх електричних ланцюгах досягає десятків ампер, що призводить до сильних «наводок» у вимірювальних приладах.

Тому для визначення складових нерівноважного нагріву поверхні необхідно використовувати незалежні джерела іонів і плазми з різними параметрами, сумісними з параметрами МРС.

4 ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК ДИБОРИДІВ ГАФНІЮ

4.1 Дослідження впливу енергетичних факторів на формування структури та субструктури плівок диборидів гафнію.

Показано, що нанокристалічні плівки формуються з переважними факторами росту в площині (00.1). У цьому випадку залежно від застосованого потенціалу зміщення утворюються плівки дибориду гафнію з різним ступенем текстури (табл. 4.1).

На заземленому власнику підкладки формуються фактурні покриття з найбільш інтенсивною текстурою (00.1) з найбільшою швидкістю осадження (для цього експерименту) ~ 30 нм/хв (рис. 4.1, а). На малюнку дифракції відбуваються основні дифракційні піки (00.1) та (00.2), піки дифракції α -Fe ($2\theta = 44^\circ$) практично зникають. Текстура більшої міри формується на підкладках Si (111), хоча інтенсивність піку дифракції майже в 10 разів менша за сталь, а швидкість осадження приблизно в 2 рази менша.

Подача негативного потенціалу зміщення -25 В призводить до зменшення текстури росту (00.1) та появи дифракційних піків (10.0), (10.1), (11.1), (10.2). Піки підкладки є більш вираженими, що вказує на менші товщини покриття внаслідок зниження темпів росту 18 і 13,5 нм/хв на сталі та кремнію відповідно. Зміна структурного стану плівки при потенціалі зміщення -25 В внаслідок іонного обстрілу поверхні, що утворюється, щільність іонного струму становила $\sim 2,8$ мА/см². Подальше збільшення негативного зміщення до -50 В призводить до незначного збільшення щільності іонного струму до 3 мА/см², що вказує на те, що струм починає насичуватися. Відбувається зміна структурного стану та зовнішнього вигляду текстури (10.1), що супроводжувалося зменшенням інтенсивності піку (00.1) та зниженням його ступеня текстурності, а також збільшенням усіх основних піків дифракції. інтенсивності (10,0), (10,1), (11,1), (10,2), що відповідають фазі HfB₂. Швидкість росту була приблизно однаковою для обох субстратів (~ 20 нм/хв). Особливості формування структури співвідносяться з

енергетичними факторами US, jS та aD відповідно до представлених вимірювань.

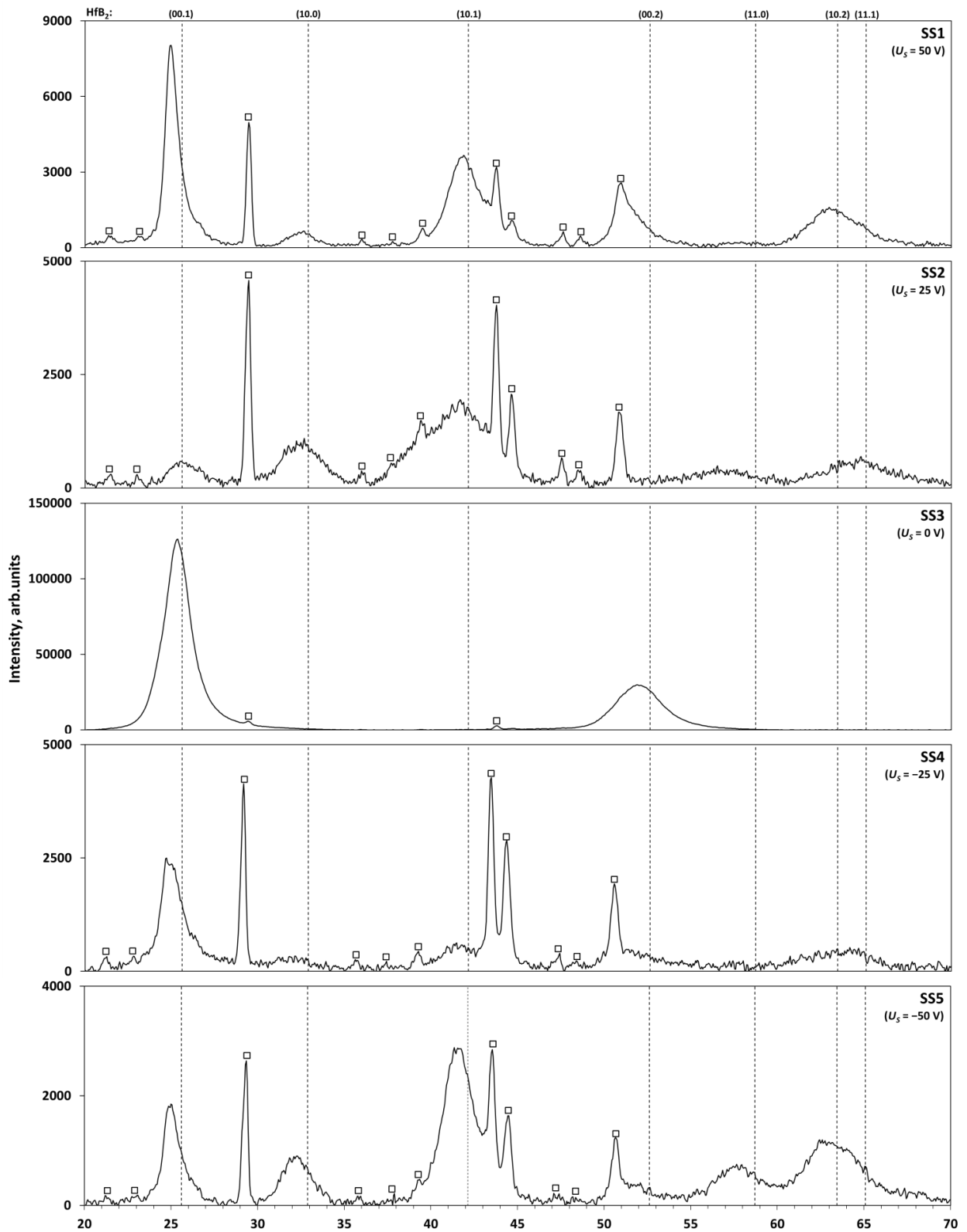


Рисунок 4.1 – Дифрактограми плівок HfB_2 на підкладках із нержавіючої сталі отриманих при різних потенціалах зміщення. Знаком «□» позначені рефлекси підкладки.

Таблиця 4.1 – Вплив енергетичних факторів на субструктурні характеристики плівок дибориду гафнія

	Параметри плазми			Параметри текстури (00.1)		субструктурні характеристики				
	U_s	j_s	a_D	FWHM	Intensity	a (0,31424 *)	c (0,3476 *)	c/a (1,106 *)	D	ε
підкладка	B	мА/см ²	нм/хв	радий.	ae .	нм	нм		нм	
сталь	– 50	–2	20	0,0193	2100	0,3208	0,3457	1,0776	7,35	0,0217
сталь	– 25	–1,2	18	0,02238	2500	0,3239	0,3458	1,0676	6,34	0,0252
сталь	50	6,5	18,5	0,01488	8000	0,3189	0,3462	1,0856	9,53	0,0130
сталь	25	2,7	24	0,01532	950	0,3167	0,3453	1,0903	9,27	0,0142
сталь	0	0	30	0,03211	140000	0,3216	0,3511	1,0917	4,42	0,0267
SiO ₂	– 50	–2	19,5	0,0173	3250	0,3206	0,3496	1,0904	6,60	0,0184
SiO ₂	– 25	–1,2	13,5	0,0327	4100	0,3192	0,352	1,1027	9,28	0,0259
SiO ₂	25	2,7	23,5	0,0155	800	0,3175	0,3353	1,056	9,40	0,0077
SiO ₂	0	0	16,5	0,0259	14000	0,3246	0,3503	1,079	3,56	0,0256
SiO ₂	50	6,5	15,5	0,0227	5200	0,3173	0,3474	1,095	14,54	0,0167

Менш значні структурні зміни відбуваються, коли позитивний потенціал зміщення +25 В застосовується до утримувача підкладки. Нанокристалічні плівки утворюються з текстурою росту, нормальною до (00.1) площини, також представлені дифракційні піки (10,0), (10,1), (10,2). Спостерігається зниження інтенсивності текстури (00.1) порівняно з сильно текстурованими плівками та зниження швидкості росту до ~ 24 нм/хв. Збільшення потенціалу зміщення до +50 В не призводить до зміни структури, інтенсивність текстури зменшується незначно відносно, а ступінь залишається незмінною в межах похибки.

Згідно з аналізом субструктурних характеристик, параметри решітки змінювались в межах $\sim 3,16 \div 3,21$, $c \sim 3,44 \div 3,54$ (табл.4.1). Найбільше збільшення параметрів решітки спостерігається для сильно текстурованих зразків, отриманих з нульовим потенціалом на підкладці підкладки, і плівок, отриманих при негативному потенціалі зміщення –25 В. Також є деякі відмінності параметрів решітки для плівок, отриманих на різних підкладках,

але вони не є істотними.

Розрахунки розмірів нанокристалітів за формулою Шеррера показали, що для всіх синтезованих плівок це $\sim 3,6 \div 10,8$ нм, що суперечить попереднім дослідженням плівок дибориду гафнію [31, 6]. Мікροдеформація плівок також значно завищена в порівнянні з тими, які отримували раніше [31].

4.2 Вплив структури на фізико-механічні властивості плівкового покриття

Проведені рентгенографіческие дослідження характеризувалися присутністю чітких рефлексів (Рис.1) (00.1), (10.0), (10.1), (00.2) і (10.2), що дозволили ідентифікувати фазу HfB_2 (структурний тип AlB_2 , просторова група симетрії $R\bar{6}/mmm$). При цьому, в залежності від енергетичних умов (прикладеного потенціалу зміщення і щільності іонного струму) відбувається формування плівок диборида гафнію різного структурного стану (табл.4.2).

Таблиця 4.2 – Структурні і фізико-механічні характеристики отриманих покриттів диборида гафнію

Sample	Intensity of (00.1), arb. units	a , Å (3.1425)	c , Å (3.4760)	D , nm	H , GPa	E , GPa	H/E	H^3/E^2	W , %	Friction coefficient
SS1 (50 B)	8000	3.1646	3.5420	10.8	32.7 ± 2.3	227.4 ± 14.2	0.14	0.68	72.3	0.622
SS2 (25 V)	550	3.1817	3.5180	3.6	7.8 ± 0.8	175.0 ± 9.3	0.04	0.02	26.3	0.604
SS3 (0 B)	126500	$d_{001} = 3.5133$		9.1	45.8 ± 2.1	305.6 ± 18.6	0.15	1.03	72.1	0.668
SS4 (-25 V)	2370	3.2018	3.5390	6.5	35.8 ± 2.4	271.0 ± 17.2	0.13	0.62	62.2	0.812
SS5 (-50 B)	1850	3.1926	3.5358	8.8	38.1 ± 1.3	293.7 ± 8.2	0.13	0.64	66.7	0.398

При заземленою підкладці ($U_s = 0$ В) формуються плівки диборида гафнію з найбільш інтенсивної ($I = 126122$ arb. Units) текстурою зростання нормаллю до площини (00.1) (рис. 4.1). На дифрактограмі видно основні дифракційні піки (00.1) і (00.2), при цьому інші властиві даному структурному типу практично повністю розмиваються фоном, що свідчить

про переважне зростання нормаллю до площини (00.1) [52].

Залежно від щільності енергії іонів переданої зростаючої плівці призводить до формування покриттів різного структурного типу від аморфноподобного до нанокристалічного з переважною текстурою зростання нормаллю до площини (00.1). У роботах [23, 25, 30] зазначено, що плівки на основі диборида перехідних металів отримані при сприятливих енергетичних умовах, демонструють унікальні фізико-механічні характеристики: нанотвердість $H = 40\text{--}50$ ГПа, пружне відновлення W понад 80%. Слід зазначити, що в експериментах використовувалися різні конфігурації магнетронних систем, розрізнялися енергетичні умови формування структур з хорошими механічними властивостями.

У класичній теорії зносу матеріалів твердість є головним властивістю, що визначає зносостійкість поверхні [53]. Для оцінки стійкості матеріалів до пружної деформації руйнування використовують також величину відносини твердості до модуля пружності H/E [54, 55] назад пропорційну індексу пластичності матеріалу, а для оцінки опору матеріалу пластичної деформації застосовується параметр H^3/E^2 . Звідси випливає, що для підвищення стійкості до пружної деформації руйнування і зменшення пластичної деформації матеріал повинен володіти високою твердістю при низькому модулі пружності [56]. Тобто, для підвищення зносостійкості не обов'язково створювати матеріали з дуже високою твердістю, важливо також знизити при цьому модуль пружності. В даному плані покриття диборида гафнію з адаптивною структурою досить перспективні. Формування нанокристалічної структури в тонких плівках призводить до підвищення твердості і зниження модуля пружності в порівнянні з монокристалом диборида гафнію. Для нього твердість дорівнює 29 ГПа, а модуль пружності - 510 ГПа [6], при цьому відношення H/E підвищується з 0.04 для нанокристалічної нетекстурованих (0.057 для монокристала) до 0.15 для сілнотекстурірованної нанокристалічної тонкої плівки, що вище, ніж для алмазу (0.11) (рис. 4.2). Також для оцінки опору матеріалу пластичної деформації за даними

наноіндентування часто застосовується параметр H^3/E^2 [57].

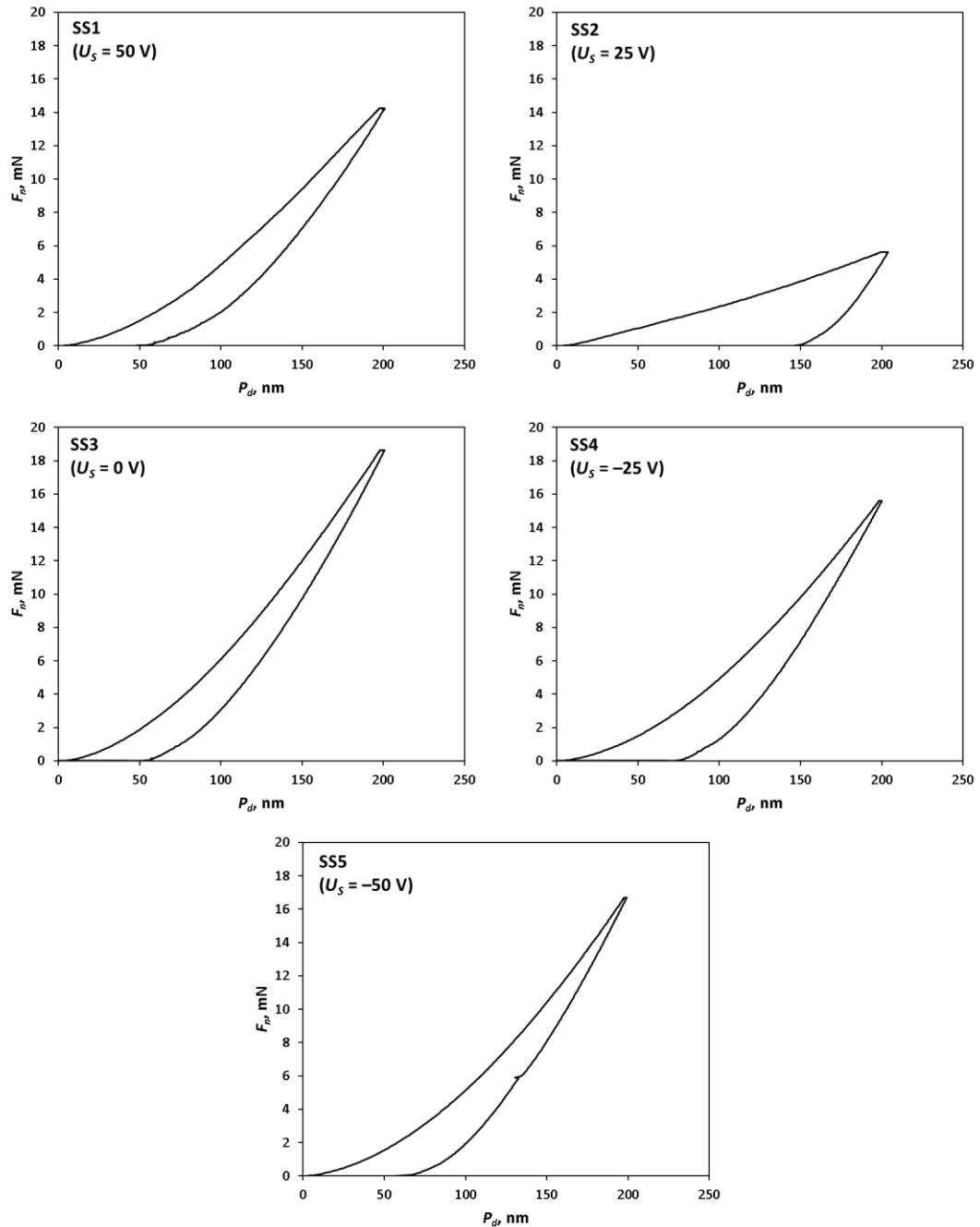


Рисунок 4.2 – Криві навантаження-розвантаження, отримані наноіндентуванням зразків.

У разі диборида гафнію кращим опором пластичної деформації мають сильнотекстурування плівки мають столбчатую структуру з текстурою зростання площиною (00.1) і розміром зерна 5-7 нм [7]. Таким чином, в залежності від подається на підкладку потенціалу зміщення відбуваються структурні зміни, які безпосередньо викликають зміни механічних

властивостей (твердості, модулі пружності, індекси пластичності і т.д.).

4.3 Трибологічні властивості

На даний момент явища, пов'язані з процесом тертя, все ще далекі від повного розуміння. Коли два матеріали туляться один до одного, початковий контакт твердих тіл відбувається в верхніх точках поверхні. Ця область, де стикаються нерівності, зазвичай є надзвичайно малою часткою загальної площі дотичних поверхонь, але сили, що виникають між контактуючими атомами в цій невеликій області, відповідальні за більшість трибологічних явищ, наприклад, знос і адгезію [58].

При дослідженні макроскопічних об'єктів було виявлено, що сила тертя прямо пропорційна навантаженні, і не залежить від площі контакту. Ця залежність описується так званім законом Амонтона [59]

$$F = \mu L,$$

де F – зсувна сила або сила тертя, а μ – константа, визначена як коефіцієнт тертя.

Оскільки макроскопічне тертя включає в себе взаємодії між численними нерівностями двох контактуючих поверхонь, сила тертя тісно пов'язана з шорсткістю поверхні пари тертя, і в ній переважають багато механізмів, такі як зчипний тертя, тертя пропахівання і так далі. Основними факторами, що визначають тертя і знос макророзмерних об'єктів, що працюють в сухому контакті, є сили навантаження і об'ємна твердість. Коли частини стають мікророзмерними, сили молекулярної адгезії можна порівняти з силами навантаження і починають домінувати над силами гравітації і інерції [57].

Загальновизнаним є факт, що тертя між несмазанная поверхнями виникає через двох основних факторів. Першим, і найбільш важливим фактором є адгезія, яка відбувається в областях контактів: ці сполуки повинні бути схильні до зсувної деформації при відносному ковзанні поверхонь. Отже,

якщо A - площа з'єднання, а s - середнє значення межї мїцностї на зрушення з'єднань, ця складова тертя може бути записана у виглядї $F_{\text{adhesion}} = As$. Другий фактор виникає в результатї пропашки, проточки або розтріскування однієї поверхні нерівностями на іншій. Він називається деформаційною компонентою P . У нехтуванні взаимовлиянием адгезійної і деформаційної компонент сила тертя записується як їх сума [60]

$$F = F_{\text{adhesion}} + F_{\text{deformation}} = As + P.$$

Контакт між двома твердими тілами контролюється двома матеріальними властивостями: модулем пружності і твердістю, і трьома топографічними властивостями: поверхневою щільністю нерівностей, стандартним відхиленням розподїлу їх висоти σ і їх середнім радіусом β . Індекс, який дорівнює $(E'/H)(\sigma/\beta)^{1/2}$ розглядається як узагальнений параметр текстури поверхні, що поєднує матеріальні і топографічні властивості, тут $E' = E/(1 - \nu^2)$, де ν – коефіцієнт Пуассона. Цей індекс, що показує, чи є контакт еластичним або пластичним, називається «індексом пластичності». Низькі значення індексу пластичності відповідають еластичному контакту, а високі - пластичному [60].

Найчастіше для оцінки зносостійкості матеріалу замість індексу пластичності використовується відношення H/E . Вплив H/E на процес тертя може бути пояснений наступним. Контакт декількох нерівностей моделюється локально конусними або сферичними вдавнення. Добре відомо, що деформована поверхня навколо індентора може бути спученої (piling-up) або зануреною (sinking-in). Ступінь piling-up і sinking-in визначаються механічними властивостями матеріалу і геометрією індентора. Для матеріалів з великим відношенням межї текучості до модуля пружності, очікувано sinking-in і тенденція до sinking-in збільшується зі збільшенням H/E . Тому деформаційне доданок сили тертя буде менше в разі sinking-in ніж в разі piling-up. Внесок деформаційної складової в силу тертя буде зменшуватися зі збільшенням H/E [61, 62].

У роботах з дослідження трибологічних і нанотрибологічних здібностей

покриттів HfB_2 [11, 12, 13] [11, 12, 13] отриманих CVD осадженням механічні властивості отриманих зразків зростали істотно, після їх рекристалізації шляхом відпалу. Так до відпалу значення твердості H і модуля пружності E становили 22 ГПа і 378 ГПа, відповідно. Тоді як після відпалу їх значення були рівні відповідно 43 ГПа і 473 ГПа. При цьому відношення H/E зростала з 0.058 до 0.090. Коефіцієнт тертя був низьким як для обложених плівок 0.097 ± 0.001 , так і для відпалених 0.087 ± 0.002 , і зменшувався зі збільшенням H/E . При цьому для обложених плівок домінувала деформаційна складова сили тертя, тоді як для відпалених адгезійна. Нанокристалічні покриття диборида гафнію демонстрували сприятливі характеристики тертя і наноізноса поряд з високою твердістю, що узгоджувалося з теорією [30].

Результати проведених нами трибологічних випробувань зразків представлені на рис. 4.3. Як видно залежність сили тертя від переміщення має характерну для stick-slip ковзання форму. Цей тип прослизання спостерігається в трибологічних системах, в яких кінетичне тертя менше, ніж статична сила тертя. Описана Рабиновичем [53, 63] модель stick-slip ковзання передбачає, що дві шорсткі макроскопічні поверхні прилипають через свої мікроскопічні нерівності характерною довжини. Під час зсуву кожна поверхня повинна спочатку проповзти на яку (розмір контактують з'єднань), після чого поверхні продовжують ковзати, але з меншою (кінетичною) силою тертя, ніж вихідне (статичну) значення. Сила тертя залишається високою на етапі повзучості ковзання. Однак, як тільки поверхні змістилися на характерне відстань, тертя швидко падає до кінетичної величини. Порівняння отриманих результатів з результатами робіт [11, 12, 13], показує, що на трибологічні властивості, отриманих плівок диборида гафнію істотно впливає метод осадження плівок (CVD або PVD), і як наслідок структурні і субструктурні характеристики покриттів.

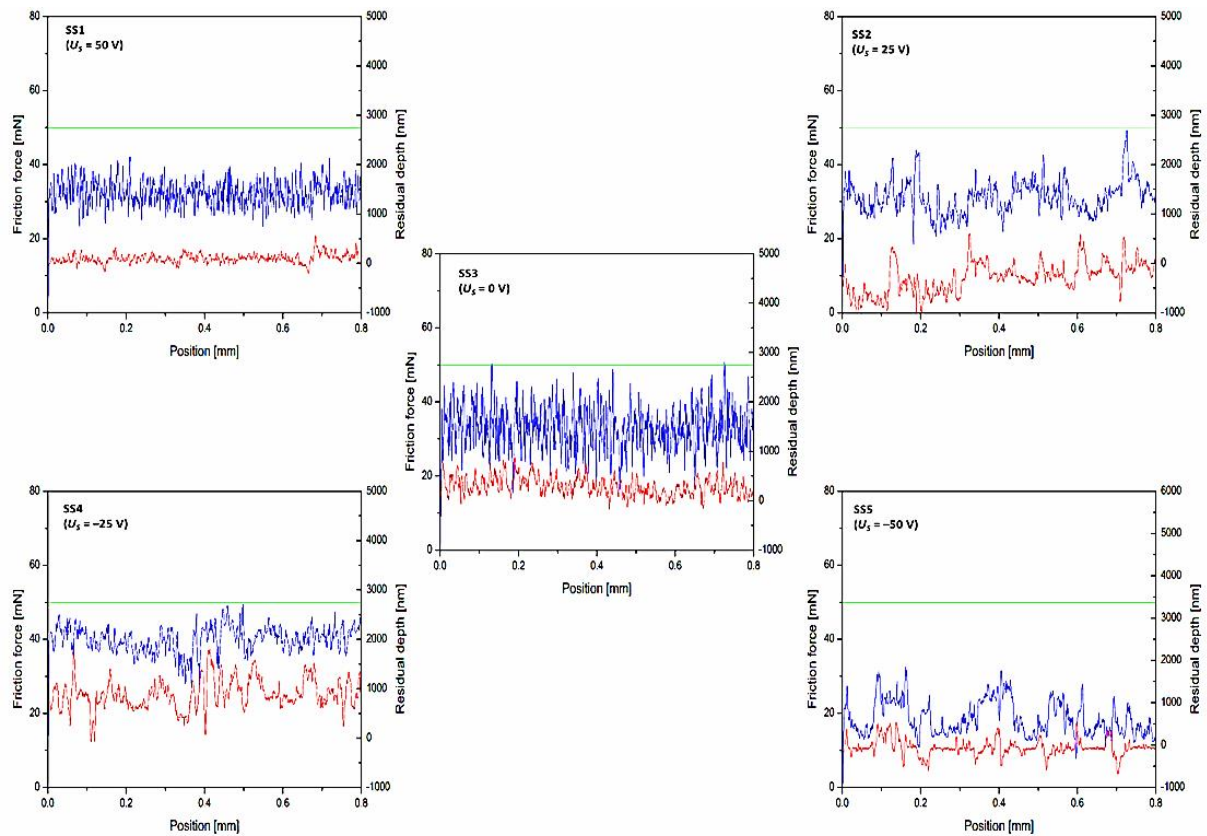


Рисунок 4.3 – Залежності нормальної сили (зелена лінія), сили тертя (синя лінія) та залишкової глибини (червона лінія) від відстані для зразків HfB_2 .

Отримані PVD методом нанокристалічні покриття HfB_2 , що володіють найкращими фізико-механічними характеристиками (нанотвердість 45.8 ± 2.1 ГПа, модуль пружності 305.6 ± 18.6 ГПа, пружне відновлення $W = 72.1$, ставлення $H/E = 0.15$), мали сильно-виражену текстуру росту нормаллю до площини (00.1). У той же час покриття, що отримані CVD методом, після відпалу демонстрували найкращі фізико-механічні властивості (нанотвердість 43 ГПа, модуль пружності 473 ГПа, відношення $H/E = 0.09$) при слабко текстурою зростання нормаллю до площини (10.1). При цьому коефіцієнт тертя CVD покриттів був істотно нижче ніж PVD покриттів: 0.087 проти 0.668.

5 ВПЛИВ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ НА ЗНОСОСТІЙКІСТЬ РІЖУЧОГО ІНСТРУМЕНТУ

Проведені раніше дослідження доводять, що застосування захисних покриттів зменшує величину зносу по передній і задній поверхні різального інструменту. Знос на контактних поверхнях відбувається безперервно і може носити адгезійно-атомний, адсорбційний або дифузний характер, в залежності від умов обробки, причому один з зносів може превалювати над іншими.

Застосування захисних покриттів на швидкорізальних сталях знижує величину зносу, за рахунок уповільнення рекристалізаційного процесів в матеріалі інструменту, а також за рахунок зменшення потужності теплового потоку, що впливає на ріжучий інструмент [64].

У проведених дослідженнях [65], авторами було встановлено, що головне функціональне властивість покриття - його адгезійна активність по відношенню до оброблюваного матеріалу. В результаті проведених експериментів було встановлено, що для зниження адгезійної активності покриттів на основі нітриду титану, необхідно додавання легуючих елементів. Так при випробуванні ріжучих пластин ВК-6 із захисним покриттям TiN з вмістом ніобію 8–19% було відмічено збільшення стійкості інструменту в 3,9 рази. Показано, що покриття Ti-Nb-N мають низький зносом і високою інертністю до оброблюваного матеріалу. В настоящее время многими авторами было замечено, что добавления в состав покрытия на основе TiN какого либо легирующего элемента, может значительно изменить его физико-механические характеристики, а также положительно сказаться на трибологических свойствах.

Так, наприклад, в роботі [66] додавання таких легуючих елементів як Cu (всього 2-6% мас.) Або ж Al (10–15% мас) в покриття TiN дозволило знизити величину їх зносу майже в 2,5 рази, по порівняно зі звичайним покриттям на основі нітриду титану без легуючих елементів.

В результаті проведених досліджень [67] трибологічних характеристик багат шарових покриттів, де чергувалися шари TiN і Mo, співвідношення товщини склало 2: 1 [68], і для покриттів TiN і БрАЖ9–1, співвідношення товщини 3: 1 [69, 70]. Були отримані результати, представлені в таблицях 5.1-5.2. Результати свідчать про збільшення зносостійкості багат шарового покриття в порівнянні зі звичайним покриттям на основі нітриду титану. Майже в 20 разів знизилася величина зносу.

Таблиця 5.1 – Трибологічні характеристики наночарового покриття TiN/Mo

Основная фаза	Число слоев	R _a , мкм	W _п · 10 ⁻³ , мм ³	W _к , Г	f _{ср}	P _{кр} , Н
TiN/Mo	Многослойный	0,3	1,0	0,1	0,17	610
TiN	Однослойный	0,25	1,0	2,1	0,38	550

Таблиця 5.2 – Трибологічні характеристики наночарового покриття TiN/БрАЖ9-4

Основная фаза	Число слоев	R _a , мкм	W _п · 10 ⁻³ , мм ³	W _к , Г	f _{ср}	P _{кр} , Н
TiN/БрАЖ9-4	Многослойный	0,3	1,0	0,1	0,09	1240
TiN	Однослойный	0,25	1,0	2,1	0,17	1100

Останнім часом все більш широке поширення набувають мікро і макрослоїстие покриття на основі нітридів титану і хрому. Це обумовлено їх набагато ефективнішими показниками, ніж моношарова TiN-CrN покриття. Вони мають більш високими фізико-механічними характеристиками, високою адгезійною здатністю. Подальше вдосконалення покриттів даного класу, шляхом створення моношарових n-TiNx/CrNx структур, з більш високими показниками термостійкості, стійкості до окислення і механічних характеристик, дозволить набагато розширити область їх застосування [71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80].

В роботі [81] були проведені виробничі випробування твердосплавного

інструменту виконаного зі сталі ВК-8 або Т15К6 з покриттями $n\text{-TiN}_x/\text{CrN}_x$. Так, проводилася обробка сталей і сплавів марки ХН70МВЮ ВД, 12x13, 18X2Н4МА, Ст.45 і ін. Шляхом поздовжнього точіння і фрезерування. При цьому, при режимі обробки $V = 31,5 - 37,6$ м/хв., $S = 0,075$ мм/об. і $t = 0,5$, мм значення коефіцієнта підвищення стійкостних характеристик інструменту з покриттям лежать в інтервалі 3,5 - 7 для операцій напівчистового точіння і дорівнює 3,5 для операцій обробки по шкірці поверхні. Для більш твердих матеріалів коефіцієнт підвищення зносостійкості інструменту склав 2-3 рази, проте при цьому досліджувався режим чорнової обробки з $V = 75 - 190$ м/хв., $S = 0,15 - 0,3$ мм/об. і $t = 2 - 7$ мм

Як показують результати, відмічено збільшення періоду стійкості у всіх випадках застосування покриттів, як при поздовжньому точінні Сталі 45 в діапазоні швидкостей $V = 75-190$ м/хв, так і при обробці важкооброблюваних матеріалів ЕІ437Б в діапазоні швидкостей $V = 30-60$ м/хв

Збільшення періоду стійкості різального інструменту з покриттям $n\text{-TiN}_x/\text{CrN}_x$ обумовлено більш високими фізико-механічними характеристиками і термостійкістю.

Проведені раніше дослідження термічної стабільності синтезованих покриттів, показували зростання твердості при підвищенні температури аж до 450°C . Збільшення стійкості інструменту з зносостійким покриттям в процесі точіння, обумовлено фазовим зміцненням матеріалу при нагріванні в зоні контакту покриття-опрацьований матеріал.

Випробування проводилися при різних типах точіння. При цьому, найбільш ефективний результат досягнутий при напівчистовому і чистовому точінні. Це пов'язано зі структурою покриття, і значно меншою кількістю ударних навантажень, в порівнянні з чорновим гострінням або роботі по шкірці.

Застосування захисних покриттів, дає можливість збільшити швидкість різання, що, в свою чергу, позитивно впливає на якість оброблюваної поверхні і стійкість різального інструмента.

Одним з основних напрямків вдосконалення твердого сплаву з покриттям завжди була і в даний час залишається боротьба з крихкістю його поверхневого шару. Поява технологій MT-CVD також не змогло до кінця вирішити цю проблему. Розтягують напруги в поверхневому шарі MT-CVD-покриттів хоча і нижче, ніж у аналогічних покриттів, отриманих високотемпературним CVD-методом, але все ж таки досягають небезпечної величини, яка має небезпеку зародженням тріщин. Для вирішення зазначеної проблеми використовуються покриття, що отримали назву «Low stress coating». Технологічний процес їх нанесення полягає в наступному - на твердосплавну підкладку за стандартною технологією наноситься багат шарове покриття, наприклад TiCN/Al₂O₃/TiN. Після цього передня поверхня пластин полірується за спеціальною технологією, в результаті чого повністю знімається шар нітриду титану і верхній шар оксиду алюмінію. Видалення всього 2 ... 3 мкм від загальної товщини покриття дає можливість знизити рівень внутрішніх напруг, що розтягують в 2 рази і ліквідувати більшу частину зародків тріщин. Крім того, полірування «оголює» щільний і зносостійкий шар оксиду алюмінію, який найкращим чином чинить опір дифузионному і абразивного зносу. Полірована передня поверхня дає додаткові переваги при обробці в'язких матеріалів - на ній практично відсутня схоплювання з оброблюваним матеріалом. Задня поверхня, що зберегла всю товщину покриття, ефективно пручається чинним на неї навантажень.

В даний час в світі близько 80% всього випускається твердосплавного інструменту мають різні покриття, більшу частину яких складають покриття, нанесені за технологіями CVD. Дані технології дають можливість формування широкого спектра металевих, керамічних, а також алмазоподібних покриттів, забезпечують рівномірне нанесення покриттів на робочі поверхні інструменту високої щільності і мають досить високою продуктивністю [82].

В роботі [83] моношарова і двошарові покриття з TiAlN, AlCrN і

AlCrN/TiAlN наносилися на вставки з карбіду вольфраму з використанням процесу плазмового осадження з парової фази. Покриття AlCrN/TiAlN показало більш високу твердість (32,75 ГПа), більш високий модуль Юнга (561,97 ГПа) і чудову стійкість до подряпин ($L_{CN} = 46$ Н) в порівнянні зі звичайними покриттями, такими як TiAlN, AlCrN і TiN.

5.1. Моделювання теплових полів в ріжучих пластинах із захисними покриттями.

Джерелом теплоти при різанні металів є робота, що витрачається: на пластичні і пружні деформації в шарі, що зрізується і в шарах, прилеглих до оброблюваної поверхні і поверхні різання; на подолання тертя по передній і задній поверхнях різця. Тепло, що утворюється в процесі різання не акумулюється в місцях його утворення, та поширюється від точок з більш високою температурою до точок з низькою температурою. Із зони різання тепло виноситься зі стружкою, передається в заготовку і інструмент та поширюється в навколишнє середовище. Теплові явища в процесі різання відіграють важливу роль. Саме вони визначають температуру в зоні різання, яка має прямий вплив на характер утворення стружки, нарiст, усадку стружки, сили різання і мікроструктуру поверхневого шару. Ще більш суттєво впливає температура різання на інтенсивність затуплення інструменту та період його стійкості.

В рамках цієї роботи були проведені стійкісні випробування токарних різців (рис. 5.1) з твердосплавними пластинами ромбовидної форми CNMG 190616 марки T15K6 із захисним тришаровим (TiCN/ α -Al₂O₃/TiN) покриттям та без покриття при повздовжньому напівчистовому точінні валків прокатних станів в діапазоні діаметрів бочки 500-800 мм (матеріал валків – легована сталь 90ХФ).

Режими різання відповідали напівчистовій обробці валків заданого розмірного діапазону: глибина різання $t = 2,0-6,0$ мм, подача різця $s =$

0,2-0,4 мм/об, швидкість різання $v = 120\text{--}160$ м/хвил.

Параметри прохідного токарного різця PCBNP-4040S-19: головний кут в плані $\varphi = 75^\circ$, передній кут $\gamma = 10^\circ$, задній кут $\alpha = 6^\circ$. Переріз державки зі сталі 40X становить $B \times H = 40 \times 40$ мм. Виліт різця при встановленні в тримач різця 40 мм. Товщина ромбічної твердосплавної пластини 7 мм. Довжина ріжучої кромки $l = 20$ мм.

Використовувалась загальноприйнята методика випробувань. Випробування проводились при досягненні часу роботи різця, що дорівнює 15 хвилинам, або при досягненні критичного зносу різальної пластини 0,8 мм.

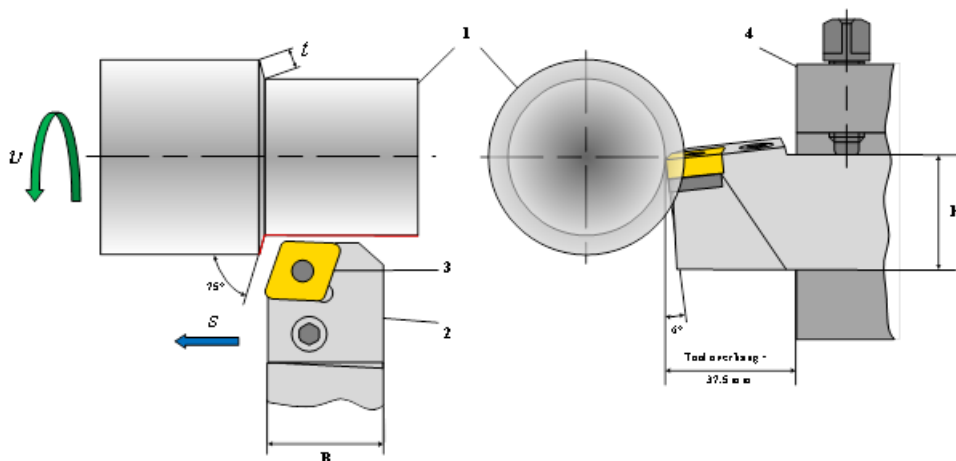


Рисунок 5.1 – Схема обробки деталі: 1 – Деталь, яка обробляється; 2 – різальний інструмент (PCBNP-4040S-19), 3 – ріжуча вставка (CNMG 190616); 4 – тримач інструменту

Аналіз результатів стійкісних випробувань пластин з покриттям показав найменшу інтенсивність зношування у зрівнянні з пластиною без покриття. У першому випадку знос пластини CNMG 190616 з покриттям за 15 хвилин склав 0,22 мм, а без покриття 0,7 мм.

Вимірювання температури θ в зоні контакту стружки із передньою

поверхнею ріжучої пластини проводилося методом природної термопари (дивись рисунок 5.2).

Спаєм природної термопари є поверхня природного контакту між оброблюваним матеріалом та ріжучою пластиною. При цьому оброблюваний матеріал та інструментальний матеріал виконують роль термоелектродів. Термо-ЕРС на кожній елементарній ділянці контакту, однозначно пов'язані з температурою на цій ділянці. Для тарування термопари використовувалась хімічно чиста сурма (температура кипіння 1440°C).

У кожному експерименті знімалися чотири показання мілівольтметра. За допомогою тарованого графіка визначалась середня температура для кожної точки експерименту.

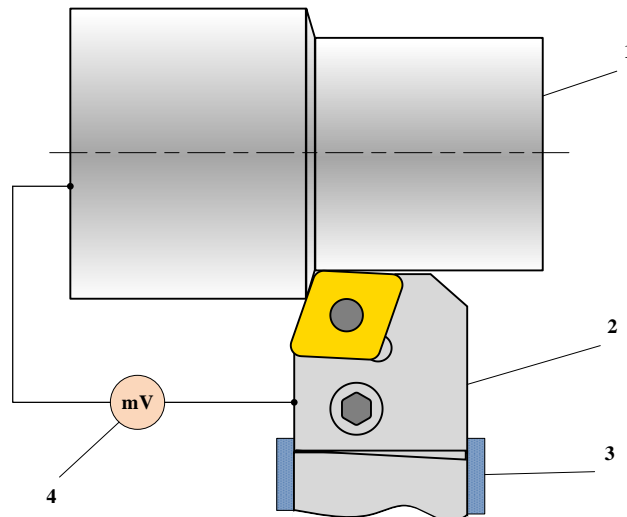


Рисунок 5.2 – Схема вимірювання температури в зоні різання методом природної термопари: де 1 – оброблювана заготовка, 2 – різець, 3 – ізоляція, 4 – мілівольтметр.

На початку обробки температура в зоні різання зростає до якогось певного значення і встановлюється постійною, відповідної стаціонарному тепловому режиму, при якому виділення тепла дорівнює його відведенню.

Температура в зоні різання θ визначається за емпіричною формулою:

$$\theta = C_{\theta} v^x s^y t^z, \quad (5.1)$$

де C_{θ} – константа, яка враховує умови різання, x, y, z – показники степені, що

показують ступінь впливу кожного елемента режиму різання на температуру в зоні різання.

За допомогою отриманих експериментальних даних (табл. 5.3) методом найменших квадратів були отримані наступні значення коефіцієнтів C_θ , x , y , z : для випадку пластини без покриття – $C_\theta = 189,388$, $x = -0.133$, $y = -0.127$, $z = 0.3327$; у випадку пластини з покриттям – $C_\theta = 110,3429$, $x = -0.17416$, $y = -0.16733$, $z = 0.42788$.

Таблиця 5.3 – Результати вимірювання температури в зоні контакту між оброблюваним матеріалом та ріжучою пластиною

t , мм	s , мм/об.	v , м/хвил	θ , °C
Пластина T15K6 без покриття			
2	0,4	160	1050
4	0,2	140	1000
4	0,2	120	950
6	0,2	120	900
Пластина T15K6 з покриттям			
2	0,4	160	1000
4	0,2	140	940
4	0,2	120	880
6	0,2	120	820

У процесі різання загальний тепловий потік в ріжучий інструмент визначається сумою двох доданків: тепловий потік який виникає внаслідок тертя між поверхнями різця, стружкою і оброблюваною деталлю та тепловий потік, що генерується за рахунок різниці температур між стружкою та інструментом [84].

Дослідження показують [85], що коефіцієнт тертя між ріжучою пластиною без покриття і оброблюваною поверхнею значно вищий ніж

коефіцієнт тертя у випадку пластини з покриттям. Як наслідок, складова теплового потіку в інструмент за рахунок тертя збільшується, що відповідно, призводить до збільшення температури в зоні різання. Цей факт підтверджується і результатами наших вимірювань (див. таблицю 5.3).

5.2. Результати апробації математичної моделі

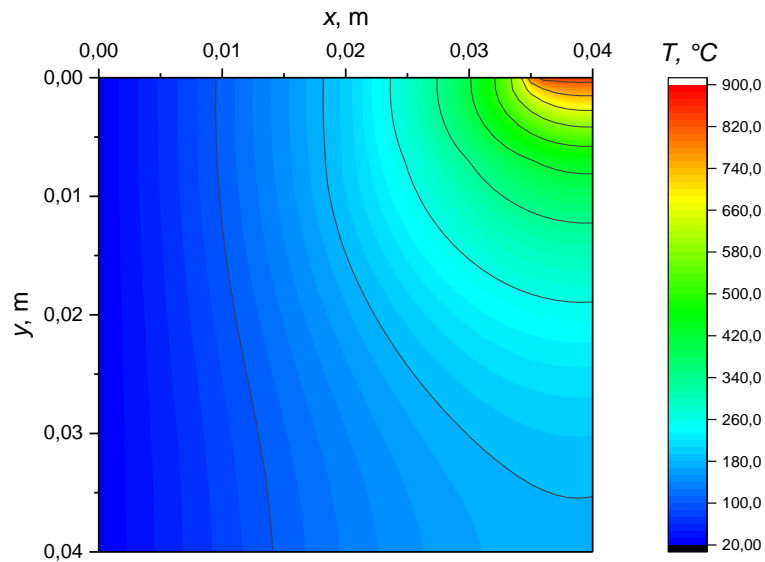
З метою реалізації розробленої комп'ютерної програми (дивись додаток А), для проведення розрахунків були вибрані наступні режими різання: глибина різання $t = 6,0$ мм, подача різця $s = 0,4$ мм/об, швидкість різання $v = 140$ м/хвил. При даних режимах температура в зоні різання θ , розрахована за формулою (5.1), становить 868°C та 780°C для ріжучої пластини без покриття та пластини з покриттям, відповідно. Тришарове (TiCN/ α -Al₂O₃/TiN) покриття мало загальну товщину $d = 7,5$ мкм при товщині кожного шару 2,5 мкм. Термофізичні властивості матеріалів на які спиралась при проведенні розрахунків наведені в таблиці 5.4.

Таблиця 5.4 – Термофізичні властивості матеріалів [27]

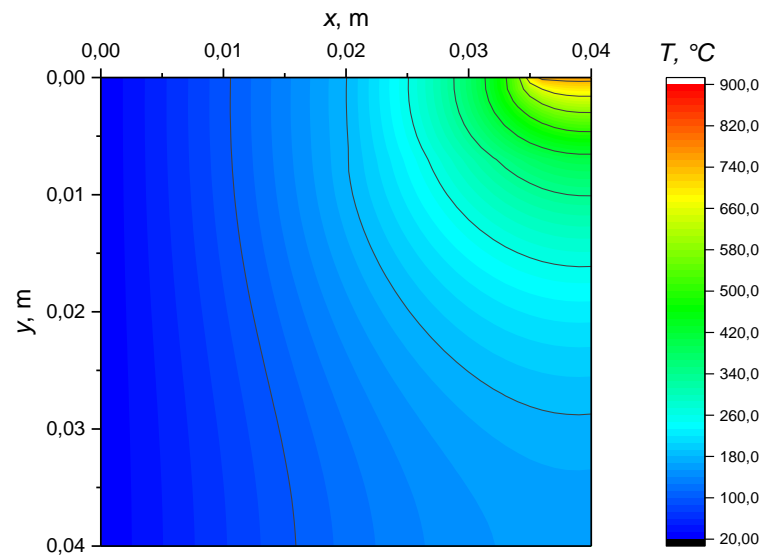
	Сталь 40X	T15K6	TiCN	α -Al ₂ O ₃	TiN
Теплопровідність λ , Вт/(кг·°C)	41,9	27,2	30	7,5	11,3

Загальна кількість елементів, на які була розбита область рішення, становила 8800 елементів. Цей показник був врахований при складанні комп'ютерної програми для теоретичної реалізації поставленої задачі.

Отримані графічні результати моделювання температурного поля пластини представлено на рисунку 5.3. Аналіз температурного поля деталі із покриттям у порівнянні з розподілом температур в різці без покриття показує дещо зменшену глибину проникнення теплоти в середину деталі.



a)



b)

Рисунок 5.3 — Температурне поле в області рішення: а) ріжуча пластина без покриття; б) ріжуча пластина з тришаровим покриттям.

Порівняльний аналіз зміни температури в залежності від відстані від поверхні інструмента дозволяють зробити відповідні теплові профілі в різці з ріжучою пластиною без покриття та з покриттям вздовж лінії $x = 0,037$ м, зображено на рисунках 5.4 та 5.5.

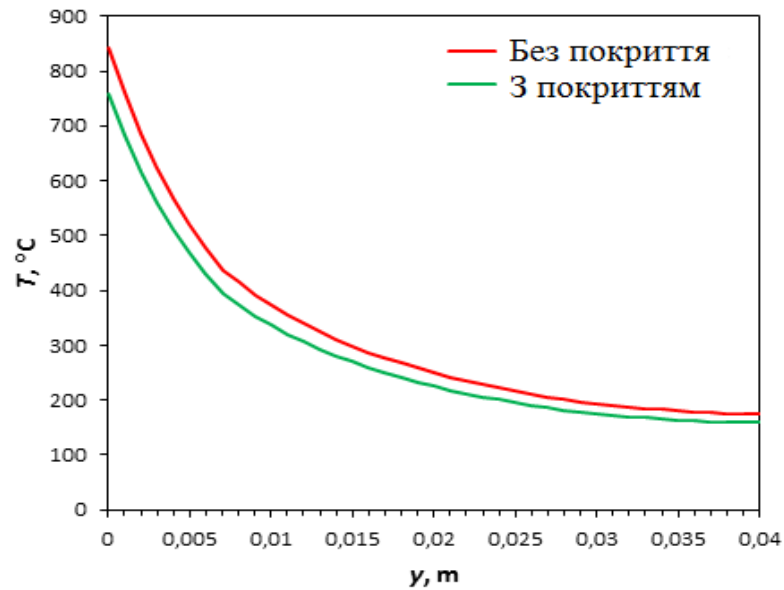


Рисунок 5.4 – Температурне поле в області рішення: а) ріжуча пластина без покриття; Теплові профілі в різці з ріжучою пластиною без покриття та з покриттям, в перерізі, що відповідає $x = 0,037$ м.

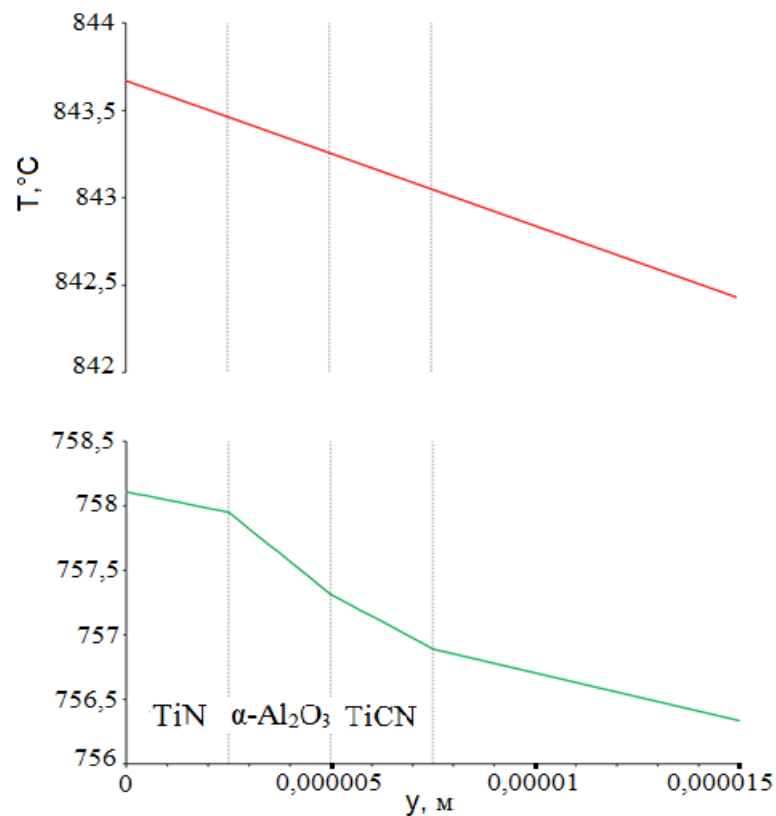


Рисунок 5.5 – Температурне поле в області рішення: а) ріжуча пластина без покриття; Теплові профілі в інструменті з ріжучою пластиною без покриття (—) та з покриттям (—) (збільшений масштаб).

Аналіз графіків показує, що різниця температур в зоні різання зумовлена тепловим потоком і зберігається майже не змінною вздовж напрямку $x = 0,037$ м, і за рівних температур графіки співпадуть.

Але, за збільшеного масштабу (рис. 5.5) видно, що за рахунок малої товщини захисного покриття воно не відіграє роль теплового бар'єру, який забезпечує суттєве зменшення теплового потоку в ріжучу пластину. Головне зменшення температури різання відбувається за рахунок зменшення теплового потоку від тертя в зоні різання, що спричиняється меншим коефіцієнтом тертя пари деталь-різець у випадку ріжучої пластини з покриттям.

Меньший коефіцієнт тертя зумовлює менший знос різця, а отже збільшує його стійкість.

Результати дослідження представлені в роботі [86].

При моделювання ми вважали, що захисне покриття не змінює коефіцієнт тертя в трибопарі заготовка-різець. Тобто тепловий потік, що генерується за рахунок тертя є сталим в обох випадках: ріжуча пластина без покриття та з покриттям. Наступне припущення було те, що температура в зоні різання була також однаковою и становила 800°C . Тришарове покриття мало загальну товщину $d = 7,5$ мкм при товщині кожного шару $2,5$ мкм. Термофізичні властивості матеріалів на які спирались при проведенні розрахунків наведені в таблиці 5.5 [87, 88].

Таблиця 5.5 – Термофізичні властивості матеріалів

	Steel DIN 1.7034	Carbide substrate	TiCN	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	TiN
Thermal conductivity λ , W/(m \cdot °C)	41.9	27.2	30	7.5	11.3
Density, kg/m ³	7770	11400	5200	3990	5430
Specific heat capacity, J/(kg \cdot °C)	529	251.4	440	1000	600
Thermal diffusivity, $\times 10^{-6}$ m ² /s	10.19	9.49	13.11	1.88	3.47

Отримані графічні результати моделювання динаміки теплового поля в досліджуваній технологічній системі представлені на рисунках 5.6 – 5.8.

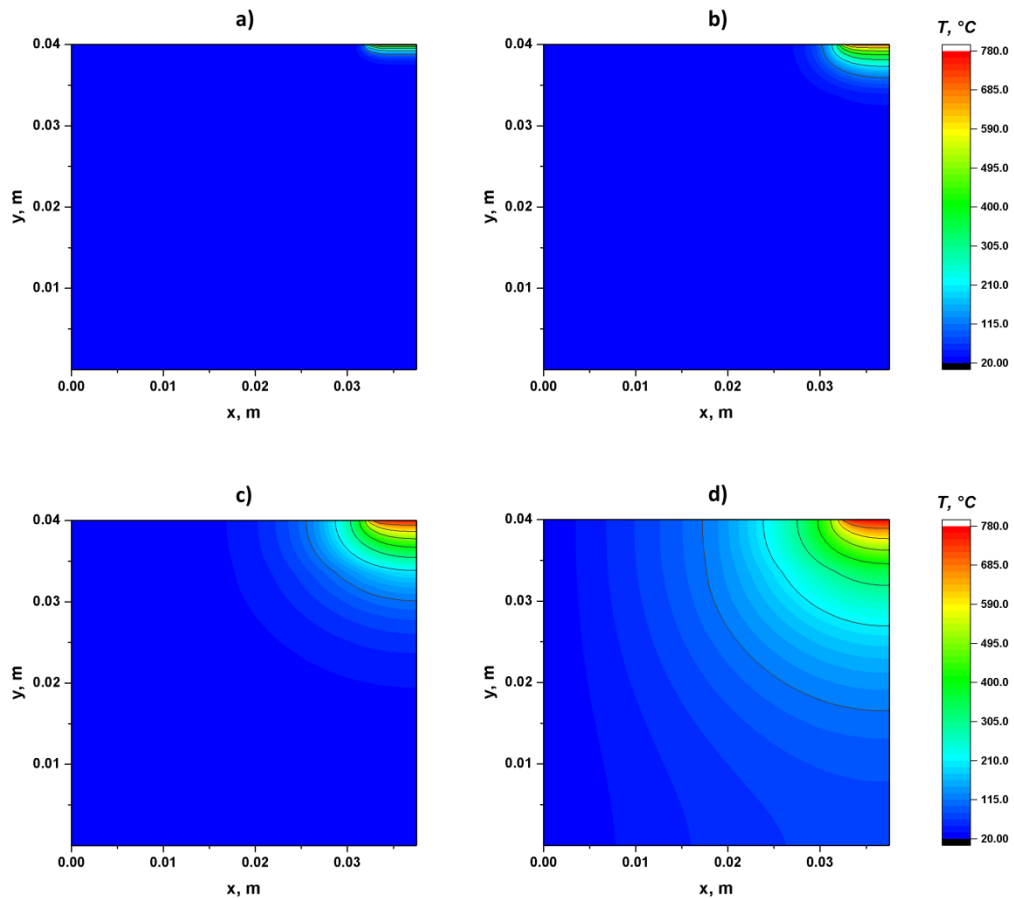


Рисунок 5.6 – Динаміка теплового поля в різці з ріжучою пластиною із комбінованим покриттям: а) $t = 0.1$ s; б) $t = 1$ s; в) $t = 10$ s; г) $t = 100$ s від початку операції точіння.

З рисунків 5.6 та 5.7 видно, що температура на ріжучій поверхні збільшується з часом. З рисунку 5.8 видно, що наявність комбінованого покриття призводить до збільшення температури ріжучої поверхні в контактній зоні у порівнянні із ріжучою пластиною без покриття. Але ця різниця не дуже значна, щоб говорити про теплозахисну роль покриття при безперервному точінні. З часом, ця різниця зменшується, і вона тим більша чим менший проміжок часу від початку точіння.

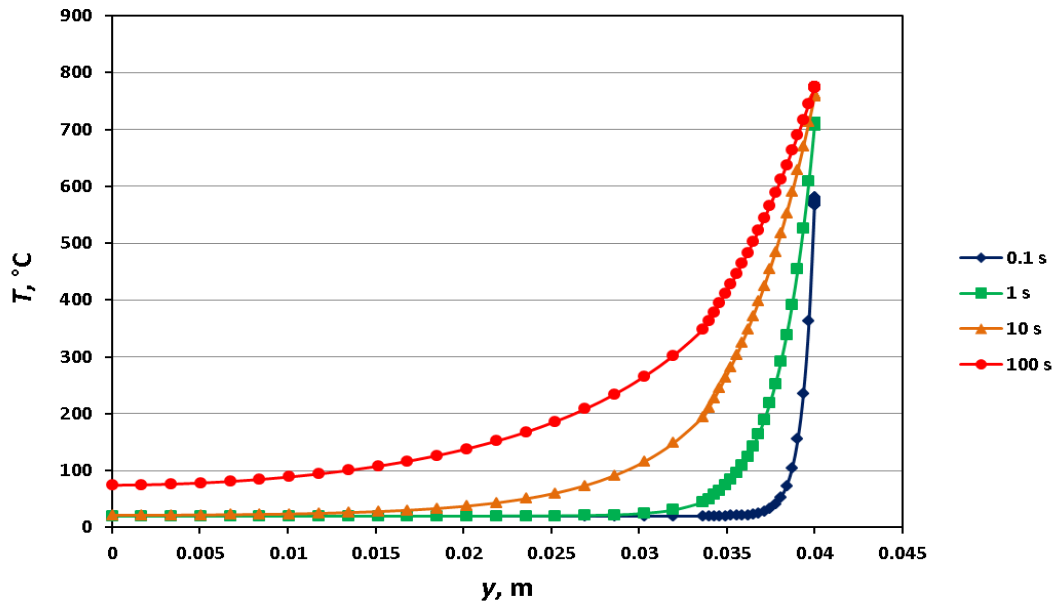


Рисунок 5.7 – Теплові профілі в різці з ріжучою пластиною із комбінованим покриттям, в перерізі, що відповідає $x = 0,035$ м та різним моментам часу від початку точіння.

В той же час можна говорити про теплозахисну роль покриття на дуже малих проміжках часу, наприклад під час фрезерування складеною фрезою, коли одна ріжуча пластина знаходиться в контакті із оброблюваною поверхнею декілька мікросекунд.

Це підтверджується результатами роботи [15]. В рамках роботи [15] представлена лагранжево-ейлерова модель скінченних елементів операції фрезерування з використанням ріжучих пластин з твердого металу з покриттям. Проведено дослідження з трьома покриттями, які представляли собою одношарове з $TiAlN$, двошарові $TiCN/\alpha-Al_2O_3$ та $TiAlN/\alpha-Al_2O_3$. В якості еталона для порівняння результатів була використана модель інструмента без покриття. Порівняння непокритого та трьох інструментів з різним покриттям показало, що розрахункові температури на контактній поверхні є найнижчими для інструменту без нанесення покриттів. Причиною цього є те, що підкладка має більш високу теплопровідність, ніж покриття. Як наслідок, зона більш високих температур всередині інструменту більша для інструменту без покриття, ніж для інструментів з покриттям.

Порівнюючи інструменти з покриттям, найбільша зона високої температури, близька до поверхні інструменту, отримується для $\text{TiCN}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Це очікується, оскільки TiCN виявляє найвище значення теплопровідності серед досліджуваних покриттів. TiAlN і двошаровий $\text{TiAlN}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ дають найнижчі розрахункові температури в підкладці для інструментів з покриттям і не відрізняються суттєво в розрахованих температурних полях, обидва покривні матеріали характеризуються однаковими значеннями теплопровідності.

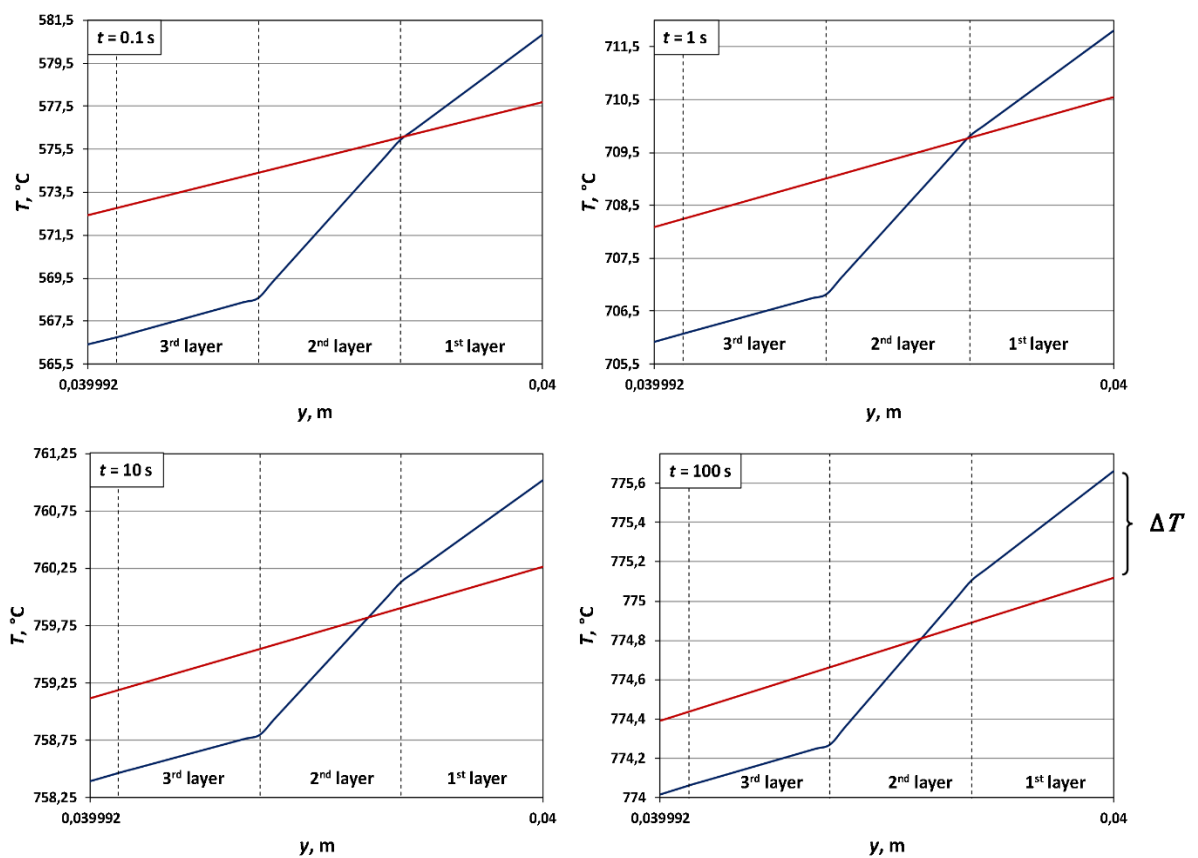


Рисунок 5.8 – Теплові профілі в ріжучій пластині із комбінованим покриттям та без нього, в перерізі, що відповідає $x = 0,035 \text{ м}$ та різним моментам часу від початку точіння.

Встановлено, що температура в цілому знижується у напрямку до внутрішньої частини інструменту. Результати дослідження показали, що покриття з низькою теплопровідністю можуть бути використані в якості

теплового захисного екрану. Це може призвести до того, що в зоні різання на поверхні інструмента будуть виникати більш високі температури, в той час як вплив температури в середині деталі різця буде дещо обмежений.

В нашому дослідженні, ми знехтували впливом захисного покриття на коефіцієнт тертя в трибопарі заготовка-різець. А тільки досліджували зміну теплового поля в ріжучій пластині за рахунок впливу теплофізичних характеристик матеріалу покриття. Так само було здійснено в роботі [16], де було проведено моделювання процесу ортогонального різання інструментом, який виконано із карбідної сталі ISO P20 з нанесеними тонкими шарами TiC, TiN і Al₂O₃. Дослідження проводились для інструмента з покриттям та без нього. Досліджувався термоізоляційний ефект, що виникає в багат шарових покриттях із керамічним шаром Al₂O₃ що має надзвичайно низьку температуропровідність. Встановлено, що наявність покриття на ріжучому інструменту призводить до того, що частина теплоти, що переходить в інструмент зменшується. Цей ефект особливо чітко відстежувався для тришарового покриття TiN/Al₂O₃/TiC-підкладка. Так, різниця температури в зоні різання між інструментом із покриттям та без нього склала більш ніж 100°C. Такий ефект можна пояснити з точки зору різниці теплових властивостей компонентів покриттів. Відзначено, що теплопровідність керамічного шару Al₂O₃ в покритті TiC/Al₂O₃/TiN-P20 значно зменшує теплове навантаження на матеріал інструменту. Одночасно автори відзначали, що коефіцієнт тертя при дослідженні процесу різання для інструментів з багат шаровим покриттям та без нього не змінювався продовж досліджень.

В роботі [89] розподіл температури в зоні різання було досліджено для структур в поєднанні з одношаровими (TiC), двошаровими (TiC/TiN), тришаровими (TiC/Al₂O₃/TiN) і чотиришаровими (TiC/TiCN/Al₂O₃/TiN) з покриттям з плоскою поверхнею що складається з цементованої твёрдосплавної підкладки. Було випробувано вісім різних трибо-пар. Автори роблять висновок про те, що використання багат шарових покриттів

поліпшують трибологічні властивості поверхонь при ковзанні в умовах різання. Зокрема, для різання з нержавіючої сталі зі швидкістю різання що дорівнює 160 м/хв за допомогою чотиришарової вставки, температура контакту знижується приблизно на 300°C порівняно з твердосплавним інструментом без покриття.

ВИСНОВКИ

1. Проведено порівняльний аналіз енергетичних умов синтезу плівок диборида танталу, отриманих методами ВЧ і ПТ-магнетронного розпилення. Показано, що в залежності від того, який процес використовується для отримання плівки (ВЧ або ПТ), досить істотно змінюється кількість і енергія іонів і нейтральних частинок, які беруть безпосередню участь в осадженні і формуванні плівки на поверхні підкладки, що призводить до формування покриттів в різних структурних станах від аморфноподібного до нанокристалічного з текстурою росту площиною (00.1).

Показано, що режими осадження плівок диборида танталу, отриманих магнетронним розпиленням на постійному струмі, впливають на структуру, склад і стехіометрію по товщині плівки, що в свою чергу призводить до різниці в трибологічних властивостях отриманих покриттів. Показано взаємозв'язок структури покриттів TaB_2 , отриманих за допомогою кластерної установки з плоским магнетроном постійного струму низького тиску та індукційним джерелом плазми, із напругою зміщення на підкладці (в діапазоні від -50 до $+50$ В) зі щільністю іонного струму.

2. Порівняльний аналіз впливу параметрів ВЧ- та ПС-магнетронного розпилення на формування структури і субструктурних характеристик захисних покриттів на основі тонких плівок диборида танталу, показав, що знак і величина прикладеного потенціалу зміщення при використанні обох типів магнетронного розпилення (ВЧ та ПС) має визначальний вплив на формування їх структури і субструктурних властивостей. Встановлено, що нанокристалічні плівки диборида танталу надстехіометричного складу ($C_B/C_{Ta} \approx 2,2-2,6$), які мають сильну текстуру зростання площиною (00.1) були отримані при потенціалі зміщення $+50$ В та -50 В при ВЧ- та ПТ-магнетронному розпиленні відповідно. При цьому отримані плівки мали найкращі фізико-механічні властивості і загальні субструктурні характеристики: розмір нанокристалітів ~ 30 нм, і збільшене значення параметра "c" у порівнянні із табличним.

3. Проведені дослідження показали, що при ВЧ-магнетронном розпиленні при потенціалах зміщення на підкладкотримачі від +50 до -50 і щільності іонного (електронного) струму згідно ВАХ відбувається формування нанокристалічних плівок диборида гафнію. Усім плівкам притаманний зріст орієнтований нормаллю до площини (00.1). При цьому, в залежності від поданого на підкладку потенціалу зміщення відбувається зміна інтенсивності текстури і субструктурних параметрів. Істотних структурних відмінностей між покриттями отриманими на різних підкладках не було виявлено. При даній конфігурації МРС найбільш ефективним потенціалом зміщення для формування сильнотекстурованих плівок є -25В при розрядному проміжку 8мм и заземлення при-6.5мм.

Дослідження впливу енергетичних факторів ВЧ-магнетронного розпилення на формування складу, структури і субструктурних характеристик плівок HfB_2 показало, що плівки з найвищим ступенем текстури зростання нормаллю до площини (00.1) формуються при наступних значеннях параметрів, що визначають щільність енергії, що доставляються зростаючому покриттю: $a_D = 30$ нм/хв, $T_S = 400^\circ\text{C}$, $U_S = 0$ В, $j_S = 0,25$ мА/см².

4. Залежно від структурного стану плівкові покриття мають широкий діапазон механічних та трибологічних характеристик. При зміні від нанокристалічного нетекстурованих до сильнотектурірованного стану твердість змінювалася від 7.8 до 45.8 ГПа, модуль пружності від 175 до 306 ГПа. При цьому, істотно змінювалися механічні характеристики: відносини Н/Е 0.04 - 0.15, НЗ/Е2 0,02 - 1,03, пружне відновлення 26.3 - 72.3%.

В отриманих зразках проявляється ефект макроскопічного тертя, суттєво залежить від пружної деформації Н/Е.

Результати механічних і трибологічних випробувань дозволяють судити про подальше перспективному використанні в якості захисних покриттів. В роботі показано, что модификация структуры покрытия на режущем инструменте влияет на его физико механические характеристики.

5. Розглянута практична частина моделювання процесу металообробки з встановленням умов поширення теплового поля та особливостей протікання процесу різання. Визначені режими роботи обладнання з метою проведення подальших числових розрахунків та графічної реалізації результатів.

6. Аналіз отриманих результатів показав, що зменшення температури різання відбувається за рахунок зменшення теплового потоку від тертя в зоні різання, яке спричиняється меншим коефіцієнтом тертя пари деталь-різець у випадку ріжучої пластини з покриттям.

7. Встановлена теплозахисна роль покриття на дуже малих проміжках часу, наприклад під час фрезерування складеною фрезою, коли одна ріжуча пластина знаходиться в контакті із оброблюваною поверхнею декілька мікросекунд.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

- [1] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K. H. Nam та J. G. Han, «Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends,» *Thin Solid Films*, т. 475, pp. 208-218, 3 2005.
- [2] D. M. Mattox, «Particle bombardment effects on thin-film deposition: A review,» *Journal of Vacuum Science & Technology A*, т. 7, pp. 1105-1114, 5 1989.
- [3] J. Musil, J. Vlcek та P. Baroch, «Chapter 3 - Magnetron Discharges for Thin Films Plasma Processing,» в *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques*, Y. Pauleau, Ред., Oxford, Elsevier, 2006, pp. 67-110.
- [4] J. Musil, J. Šícha, D. Heřman та R. Čerstvý, «Role of energy in low-temperature high-rate formation of hydrophilic TiO₂ thin films using pulsed magnetron sputtering,» *Journal of Vacuum Science & Technology A*, т. 25, pp. 666-674, 5 2007.
- [5] J. Musil та M. Jaroš, «Plasma and floating potentials in magnetron discharges,» *Journal of Vacuum Science & Technology A*, т. 35, p. 060605, 11 2017.
- [6] A. A. Goncharov, S. N. Dub та A. V. Agulov, «Structure, composition, and physicomechanical characteristics of HfB₂ and Hf-B-N films,» *The Physics of Metals and Metallography*, т. 114, pp. 95-101, 1 2013.
- [7] A. A. Goncharov, S. N. Dub, A. V. Agulov та V. V. Petukhov, «Structure, composition, and mechanical properties of thin films of transition metals diborides,» *Journal of Superhard Materials*, т. 37, pp. 422-428, 11 2015.
- [8] M. Berger, L. Karlsson, M. Larsson та S. Hogmark, «Low stress TiB₂ coatings with improved tribological properties,» *Thin Solid Films*, т. 401,

- pp. 179-186, 12 2001.
- [9] M. Berger та S. Hogmark, «Evaluation of TiB₂ coatings in sliding contact against aluminium,» *Surface and Coatings Technology*, т. 149, pp. 14-20, 1 2002.
- [10] T. F. Zhang, B. Gan, S.-m. Park, Q. M. Wang та K. H. Kim, «Influence of negative bias voltage and deposition temperature on microstructure and properties of superhard TiB₂ coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering,» *Surface and Coatings Technology*, т. 253, pp. 115-122, 8 2014.
- [11] A. Chatterjee, S. Jayaraman, J. E. Gerbi, N. Kumar, J. R. Abelson, P. Bellon, A. A. Polycarpou та J. P. Chevalier, «Tribological behavior of hafnium diboride thin films,» *Surface and Coatings Technology*, т. 201, pp. 4317-4322, 12 2006.
- [12] A. Chatterjee, N. Kumar, J. R. Abelson, P. Bellon та A. A. Polycarpou, «Nanoscratch and nanofriction behavior of hafnium diboride thin films,» *Wear*, т. 265, pp. 921-929, 8 2008.
- [13] S. Chowdhury, K. Polychronopoulou, A. Cloud, J. R. Abelson та A. A. Polycarpou, «Nanomechanical and nanotribological behaviors of hafnium boride thin films,» *Thin Solid Films*, т. 595, pp. 84-91, 11 2015.
- [14] W. Grzesik, «Determination of temperature distribution in the cutting zone using hybrid analytical-FEM technique,» *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, т. 46, pp. 651-658, 5 2006.
- [15] I. Krajinović, W. Daves, M. Tkadletz, T. Tepperneegg, T. Klünsner, N. Schalk, C. Mitterer, C. Tritremmel, W. Ecker та C. Czettl, «Finite element study of the influence of hard coatings on hard metal tool loading during milling,» *Surface and Coatings Technology*, т. 304, pp. 134-141, 10 2016.
- [16] W. Grzesik, M. Bartoszuik та P. Nieslony, «Finite element modelling of

- temperature distribution in the cutting zone in turning processes with differently coated tools,» *Journal of Materials Processing Technology*, Томи %1 з %2164--165, pp. 1204-1211, 5 2005.
- [17] W. Grzesik, P. Niesłony та M. Bartoszuik, «Modelling of the cutting process analytical and simulation methods,» *Advances in Manufacturing Science and Technology*, т. 33, pp. 5-29, 2009.
- [18] R. F. Brito, S. R. Carvalho, S. M. M. Lima e Silva та J. R. Ferreira, «Thermal analysis in coated cutting tools,» *International Communications in Heat and Mass Transfer*, т. 36, pp. 314-321, 4 2009.
- [19] A. A. Goncharov, «Physical processes of the formation of structure and properties of films of transition-metal diborides,» *The Physics of Metals and Metallography*, т. 111, pp. 314-324, 3 2011.
- [20] A. I. Bazhin, A. A. Goncharov, A. D. Pogrebnyak, V. A. Stupak та S. A. Goncharova, «Superhardness effect in transition-metal diborides films,» *The Physics of Metals and Metallography*, т. 117, pp. 594-601, 6 2016.
- [21] J. Musil, M. Jaroš, R. Čerstvý та S. Haviar, «Evolution of microstructure and macrostress in sputtered hard Ti(Al,V)N films with increasing energy delivered during their growth by bombarding ions,» *Journal of Vacuum Science & Technology A*, т. 35, p. 020601, 11 2017.
- [22] P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman та H. Clemens, «Microstructural design of hard coatings,» *Progress in Materials Science*, т. 51, pp. 1032-1114, 11 2006.
- [23] F. Kunc, J. Musil, P. H. Mayrhofer та C. Mitterer, «Low-stress superhard Ti-B films prepared by magnetron sputtering,» *Surface and Coatings Technology*, Томи %1 з %2174--175, pp. 744-753, 9 2003.
- [24] P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, J. G. Wen, J. E. Greene та I. Petrov, «Self-organized nanocolumnar structure in superhard TiB₂ thin films,» *Applied Physics Letters*, т. 86, p. 131909, 3 2005.

- [25] P. H. Mayrhofer та M. Stoiber, «Thermal stability of superhard Ti–B–N coatings,» *Surface and Coatings Technology*, т. 201, pp. 6148-6153, 3 2007.
- [26] M. Berger, E. Coronel та E. Olsson, «Microstructure of d.c. magnetron sputtered TiB₂ coatings,» *Surface and Coatings Technology*, т. 185, pp. 240-244, 7 2004.
- [27] C. M. T. Sanchez, B. R. Plata, M. E. H. M. Costa та F. L. Freire, «Titanium diboride thin films produced by dc-magnetron sputtering: Structural and mechanical properties,» *Surface and Coatings Technology*, т. 205, pp. 3698-3702, 3 2011.
- [28] M. Mikula, B. Grančič, V. Buršíková, A. Csuba, M. Držík, Š. Kavecký, A. Plecenik та P. Kúš, «Mechanical properties of superhard TiB₂ coatings prepared by DC magnetron sputtering,» *Vacuum*, т. 82, pp. 278-281, 10 2007.
- [29] M. Mikula, B. Grančič, T. Roch, T. Plecenik, I. Vávra, E. Dobročka, A. Šatka, V. Buršíková, M. Držík, M. Zahoran, A. Plecenik та P. Kúš, «The influence of low-energy ion bombardment on the microstructure development and mechanical properties of TiB_x coatings,» *Vacuum*, т. 85, pp. 866-870, 2 2011.
- [30] F. Lofaj, T. Moskalewicz, G. Cempura, M. Mikula, J. Dusza та A. Czyrska-Filemonowicz, «Nanohardness and tribological properties of nc-TiB₂ coatings,» *Journal of the European Ceramic Society*, т. 33, pp. 2347-2353, 10 2013.
- [31] A. A. Goncharov, V. A. Konovalov, G. K. Volkova та V. A. Stupak, «Size effect on the structure of nanocrystalline and cluster films of hafnium diboride,» *The Physics of Metals and Metallography*, т. 108, pp. 368-373, 10 2009.
- [32] S. D. Yakovin, S. V. Dudin, A. V. Zykov та V. I. Farenik, «Integral cluster set-up for complex compound composites synthesis,» *Problems of*

- Atomic Science and Technology*, т. Series: Plasma Physics (17), pp. 152--154., 2011.
- [33] I. Denysenko, S. Dudin, A. Zыkov, N. Azarenkov та M. Y. Yu, «Ion flux uniformity in inductively coupled plasma sources,» *Physics of Plasmas*, т. 9, pp. 4767-4775, 11 2002.
- [34] Y. P. Maishev, «Ion sources and ion-beam equipment for deposition and etching of materials,» *Vacuum Tech. Technol.*, т. 2, pp. 53-58, 1992.
- [35] A. A. Goncharov, A. N. Yunda, I. V. Shelest та V. V. Buranich, «Effect of the magnetron sputtering parameters on the structure and substructural characteristics of tantalum diboride films,» *Journal of Nano- and Electronic Physics*, т. 9, p. 04014(5pp), 2017.
- [36] A. A. Goncharov, V. A. Konovalov, S. N. Dub, V. A. Stupak та V. V. Petukhov, «Structure, composition, and physicomechanical characteristics of tantalum diboride films,» *The Physics of Metals and Metallography*, т. 107, pp. 285-290, 3 2009.
- [37] A. Mockute, J. Palisaitis, B. Alling, P. Berastegui, E. Broitman, L.-Å. Näslund, N. Nedfors, J. Lu, J. Jensen, L. Hultman, J. Patscheider, U. Jansson, P. O. Å. Persson та J. Rosen, «Age hardening in $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{B}_{2+\Delta}$ thin films,» *Scripta Materialia*, т. 127, pp. 122-126, 1 2017.
- [38] P. Sricharoenchai, N. Panich, P. Visutti pitukul та P. Wangyao, «Effect of substrate temperature, biasing and sputter cleaning on the structure and properties of nanostructured TiB₂ coatings on high speed steel,» *Materials Transactions*, т. 51, pp. 246-252, 2010.
- [39] J. Musil та S. Kadlec, «Reactive sputtering of TiN films at large substrate to target distances,» *Vacuum*, т. 40, pp. 435-444, 1990.
- [40] K. Ellmer, «Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties,»

Journal of Physics D: Applied Physics, т. 33, pp. R17--R32, 2 2000.

- [41] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman та J. E. Greene, «Microstructural evolution during film growth,» *Journal of Vacuum Science & Technology A*, т. 21, pp. S117-S128, 9 2003.
- [42] I. Petrov, L. Hultman, J. Sundgren та J. E. Greene, «Polycrystalline TiN films deposited by reactive bias magnetron sputtering: Effects of ion bombardment on resputtering rates, film composition, and microstructure,» *Journal of Vacuum Science & Technology A*, т. 10, pp. 265-272, 3 1992.
- [43] P.-Y. Jouan та G. Lemperiere, «Study of a rf planar magnetron sputtering discharge: Discharge characteristics and plasma diagnostics,» *Vacuum*, т. 45, pp. 89-95, 1 1994.
- [44] J. Musil, «Flexible hard nanocomposite coatings,» *RSC Adv.*, т. 5, № 74, pp. 60482-60495, 2015.
- [45] S. V. Dudin, V. I. Farenik, A. N. Dahov та J. Walkowicz, «Development of arc suppression technique for reactive magnetron sputtering,» *Phys. Surf. Eng.*, т. 3, pp. 211-215, 2005.
- [46] J. Walkowicz, A. Zykov, S. Dudin, S. Yakovin та R. Brudnias, «ICP enhanced reactive magnetron sputtering system for synthesis of alumina coatings,» *Bimonthly Tribologia*, т. 210, pp. 163-174, 2006.
- [47] A. V. Zykov, S. D. Yakovin та S. V. Dudin, «Synthesis of dielectric compounds by DC magnetron,» *Phys. Surf. Eng.*, т. 7, pp. 195-203, 2009.
- [48] J. Musil, «Low-pressure magnetron sputtering,» *Vacuum*, т. 50, pp. 363-372, 7 1998.
- [49] R. D. Arnell та P. J. Kelly, «Recent advances in magnetron sputtering,» *Surface and Coatings Technology*, т. 112, pp. 170-176, 2 1999.
- [50] P. J. Kelly та R. D. Arnell, «Magnetron sputtering: a review of recent

- developments and applications,» *Vacuum*, т. 56, pp. 159-172, 3 2000.
- [51] I. Safi, «Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review,» *Surface and Coatings Technology*, т. 127, pp. 203-218, 5 2000.
- [52] A. A. Goncharov, G. K. Volkova, V. A. Konovalov та V. V. Petukhov, «Effect of the substrate on the orientation and structure of thin films obtained by high-frequency magnetron sputtering of a tantalum diboride target,» *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, т. 28, pp. 1621-1628, 2006.
- [53] E. Rabinowicz, *Friction and wear of materials*, Second ред., John Willey & Sons, Inc., 1995.
- [54] N. V. Novikov, M. A. Voronkin, S. N. Dub, I. N. Lupich, V. G. Malogolovets, B. A. Maslyuk та G. A. Podzyarey, «Transition from polymer-like to diamond-like a-C:H films structure and mechanical properties,» *Diamond and Related Materials*, т. 6, pp. 574-578, 4 1997.
- [55] A. Leyland та A. Matthews, «On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour,» *Wear*, т. 246, pp. 1-11, 11 2000.
- [56] W. Ni, Y.-T. Cheng, M. J. Lukitsch, A. M. Weiner, L. C. Lev та D. S. Grummon, «Effects of the ratio of hardness to Young's modulus on the friction and wear behavior of bilayer coatings,» *Applied Physics Letters*, т. 85, pp. 4028-4030, 11 2004.
- [57] F. P. Bowden та D. Tabor, «Friction, lubrication and wear: a survey of work during the last decade,» *British Journal of Applied Physics*, т. 17, pp. 1521-1544, 12 1966.
- [58] X. Han, «2 - An investigation into the tribological property of coatings on micro- and nanoscale,» в *Anti-Abrasive Nanocoatings*, M. Aliofkhazraei, Ред., Woodhead Publishing, 2015, pp. 23-55.

- [59] B. Bhushan, Ред., Springer handbook of nanotechnology, Fourth ред., Springer, Berlin, Heidelberg, 2017.
- [60] J. A. Greenwood, J. B. P. Williamson та F. P. Bowden, «Contact of nominally flat surfaces,» *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, т. 295, pp. 300-319, 12 1966.
- [61] A. V. Khomenko та I. A. Lyashenko, «Melting of ultrathin lubricant film due to dissipative heating of friction surfaces,» *Technical Physics*, т. 52, pp. 1239-1243, 9 2007.
- [62] A. V. Khomenko та I. A. Lyashenko, «Statistical theory of the boundary friction of atomically flat solid surfaces in the presence of a lubricant layer,» *Physics-Uspеkhi*, т. 55, pp. 1008-1034, 10 2012.
- [63] E. Rabinowicz, «The Intrinsic Variables affecting the Stick-Slip Process,» *Proceedings of the Physical Society*, т. 71, pp. 668-675, 4 1958.
- [64] В. М. Мацевитый, И. Б. Казак та Л. М. Романова, «Влияние износостойкого покрытия на условия фрикционного контакта стружки с передней поверхностью инструмента,» *Трение и износ*, т. 6, pp. 333-338, 1985.
- [65] В. М. Береснев, В. Т. Толоч та В. И. Гриценко, «Некоторые аспекты повышения стойкости рабочих поверхностей трения,» *ФИП PSE*, т. 2, pp. 42-48, 2004.
- [66] В. М. Береснев, «Влияние многокомпонентных и многослойных покрытий на процессы трения и износа,» *ФИП PSE*, т. 2, pp. 214-219, 2004.
- [67] В. М. Береснев, В. Т. Толоч, О. М. Швец та и др., «Микро-нанослойные покрытия, сформированные методом вакуумно-дугового осаждения с использованием ВЧ-разряда,» *ФИП PSE*, т. 4,

- pp. 104-109, 2006.
- [68] V. M. Beresnev, O. N. Geluh, I. A. Kovalenko та A. I. Fedorenko, «The study of friction and the ionplasma coverings,» в *Intern. Conf. Modification of Properties of Surface Layers MPSL*, Sumy (Ukraine), 1993.
- [69] В. М. Мацевитый, Б. А. Полянин, В. М. Береснев та Е. С. Удовенко, «Нанесение бронзового покрытия методом вакуумно-плазменной конденсации,» *Авиационная промышленность*, pp. 60-65, 1985.
- [70] В. М. Береснев, «Вакуумно-дуговые многослойные покрытия,» *ФИИП PSE*, т. 3, pp. 79-81, 2005.
- [71] H. C. Barshilia, A. Jain та K. S. Rajam, «Structure, hardness and thermal stability of nanolayered TiN/CrN multilayer coatings,» *Vacuum*, т. 72, pp. 241-248, 11 2003.
- [72] M. Nordin, M. Larsson та S. Hogmark, «Mechanical and tribological properties of multilayered PVD TiN/CrN,» *Wear*, т. 232, pp. 221-225, 10 1999.
- [73] M. Nordin та M. Larsson, «Deposition and characterisation of multilayered PVD TiN/CrN coatings on cemented carbide,» *Surface and Coatings Technology*, Томи %1 з %2116--119, pp. 108-115, 9 1999.
- [74] M. Leoni, P. Scardi, S. Rossi, L. Fedrizzi та Y. Massiani, «(Ti,Cr)N and Ti/TiN PVD coatings on 304 stainless steel substrates: Texture and residual stress,» *Thin Solid Films*, т. 345, pp. 263-269, 5 1999.
- [75] H. A. Jehn, F. Thiergarten, E. Ebersbach та D. Fabian, «Characterization of PVD (Ti, Cr)N_x hard coatings,» *Surface and Coatings Technology*, т. 50, pp. 45-52, 1991.
- [76] J. G. Han, H. S. Myung, H. M. Lee та L. R. Shaginyan, «Microstructure and mechanical properties of Ti–Ag–N and Ti–Cr–N superhard nanostructured coatings,» *Surface and Coatings Technology*, Томи %1 з

- %2174--175, pp. 73-743, 9 2003.
- [77] J. Vetter, H. J. Scholl та O. Knotek, «(TiCr)N coatings deposited by cathodic vacuum arc evaporation,» *Surface and Coatings Technology*, Томи %1 з %274--75, pp. 286-291, 9 1995.
- [78] V. M. Anischik, V. V. Uglov, S. V. Zlotski, P. Konarski, M. Cwil та V. A. Ukhov, «SIMS investigation of nitride coatings,» *Vacuum*, т. 78, pp. 545-550, 5 2005.
- [79] C. Genzel та W. Reimers, «Depth-resolved X-ray residual stress analysis in PVD (Ti, Cr) N hard coatings,» *Zeitschrift für Metallkunde : international journal of materials research and advanced techniques*, т. 94, pp. 655-661, 2003.
- [80] G. Ebersbach, D. Fabian, W. Wuttke та H. A. Jehn, «Preparation and performance of (Cr, Ti) N coatings deposited by a combined hollow cathode and cathodic arc technique,» *Surface and Coatings Technology*, т. 59, pp. 160-165, 10 1993.
- [81] Ю. В. Кунченко, В. В. Кунченко та Г. Н. Картмазов, «О повышении стойкости инструмента с нанослойными n-TiN_x/CrN_x покрытиями в процессе резания,» *ФИИП PSE*, т. 5, pp. 62-68, 2007.
- [82] С. Н. Григорьев та Н. А. Воронин, Технологии вакуумно-плазменной обработки инструмента и деталей машин, ИЦ МГТУ «Станкин», Янус-К, 2005.
- [83] T. Sampath Kumar, S. Balasivanandha Prabu, G. Manivasagam та K. A. Padmanabhan, «Comparison of TiAlN, AlCrN, and AlCrN/TiAlN coatings for cutting-tool applications,» *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, т. 21, pp. 796-805, 8 2014.
- [84] D. Umbrello, L. Filice, S. Rizzuti та F. Micari, «On the evaluation of the global heat transfer coefficient in cutting,» *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, т. 47, pp. 1738-1743, 9 2007.

- [85] R. J. Talib, A. M. Zaharah, M. A. Selamat, A. A. Mahaidin та M. F. Fazira, «Friction and Wear Characteristics of WC and TiCN-coated Insert in Turning Carbon Steel Workpiece,» *Procedia Engineering*, т. 68, pp. 716-722, 2013.
- [86] A. Goncharov, A. Yunda, E. Mironenko, D. Belous та L. Vasilyeva, «Effect of a protective coating on the temperature distribution in a revolving cutting tool and the cutting tool lifetime,» *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*, т. 22, pp. 279-291, 2018.
- [87] H. O. Pierson, *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing and Applications*, Westwood: Noyes Publications, 1996.
- [88] J. F. a. A. W. Shackelford, *Materials Science and Engineering Handbook*, Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.
- [89] W. Grzesik, «The influence of thin hard coatings on frictional behaviour in the orthogonal cutting process,» *Tribol. Int.*, т. 33, № 2, pp. 131-140, 2000.