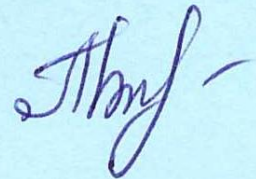


МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ В. Н. КАРАЗІНА

ПІНЧУК НАТАЛІЯ ВОЛОДИМИРІВНА



УДК 621.793.7

**ВПЛИВ ПОТЕНЦІАЛУ ЗМІЩЕННЯ В ІМПУЛЬСНІЙ ТА ПОСТІЙНІЙ
ФОРМАХ НА СТРУКТУРУ ТА ВЛАСТИВОСТІ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Харків – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Національному технічному університеті «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент
Терлецький Олександр Семенович,
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри матеріалознавства.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник
Стрельницький Володимир Євгенійович,
Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, начальник лабораторії надтвердих аморфних алмазоподібних і полікристалічних алмазних покриттів відділу іонно-плазмової обробки матеріалів;

кандидат фізико-математичних наук
Петрушенко Сергій Іванович,
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, старший науковий співробітник НДЧ.

Захист відбудеться «14» травня 2021 р. о 12:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.03 Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна за адресою (61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. імені К. Д. Синельникова).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна за адресою: 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, а також на сайті фізичного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна за посиланнями:

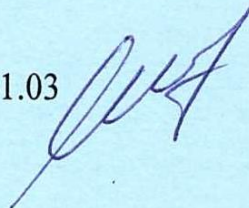
http://physics.karazin.ua/ua/dis_zachyst.html

<http://dspace.univer.kharkov.ua/handle/123456789/10740>

Автореферат розісланий

«13» квітня 2021 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.051.03



Олена ШУРИНОВА

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Для вирішення сучасних матеріалознавчих завдань необхідні матеріали з високими характеристиками міцності і можливістю експлуатації при високих робочих навантаженнях та температурах, в агресивних середовищах. Найчастіше конструкційні метали і сплави не можуть забезпечити необхідної надійності і довговічності виробів в таких умовах. Ефективним рішенням даних проблем є нанесення захисних покриттів, що дозволяє істотно розширити сферу застосування виробів і підвищити їх ресурс при експлуатації.

Одним з напрямів цієї роботи є «структурна інженерія». Важливим завданням є вивчення фазового складу та механічних властивостей вакуумно-дугових нітридних покриттів в цілому. Вивчення вкладу неоднорідної внутрішньої структури і субструктури дозволяє більш точно оцінювати і варіювати властивості матеріалу, а розуміння закономірностей та механізмів формування сприяє моделюванню і створенню нових матеріалів із заданими характеристиками. У зв'язку з цим є актуальним дослідження особливостей і закономірностей формування вакуумно-дугових нітридних покриттів.

Виходячи з цього дослідження цих процесів в даній дисертаційній роботі є актуальним і направлено на отримання вакуумно-дугових одно- та багатошарових нітридних покриттів, вивчення принципів та закономірностей формування структури і характеристик міцності шляхом зміни параметрів осадження, які сприяють створенню кристалітів нанометрової розмірності та зниженню макродеформації, і як результат – підвищення їх функціональних властивостей.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Результати теоретичних і експериментальних досліджень одержано при виконанні таких держбюджетних тем: «Розробка матеріалознавчих основ створення нанокомпозитних покриттів і модифікованих поверхневих шарів з підвищеними високотемпературними функціональними властивостями» (ДР № 0112U000402), «Розроблення матеріалознавчих основ створення композиційних матеріалів з високими фізико-механічними властивостями» (ДР № 0115U000508), «Розробка матеріалознавчих основ використання високопродуктивних іонно-плазмових технологій для трьохрівневої інженерії поверхні» (ДР № 0118U002044).

Мета та завдання дослідження. Метою даної роботи є вирішення наукового завдання, яке полягає в отриманні наноструктурних та високоміцних вакуумно-дугових нітридних покриттів TiN, ZrN та багатошарових TiN/ZrN, а також встановлення фізичної суті впливу параметрів осадження на структуроутворення та функціональні властивості цих покриттів.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішення таких завдань:

1. Визначити вплив параметрів осадження на закономірності формування структури вакуумно-дугових нітридних покриттів TiN, ZrN та TiN/ZrN.
2. Встановити фізичні механізми, що сприяють формуванню нанорозмірної структури, високих значень нано- та мікротведості вакуумно-дугових нітридних покриттів, а також допустимого рівня залишкових напружень.
3. Виявити особливості формування вакуумно-дугових нітридних покриттів та зв'язок властивостей з характеристиками структури.

4. Встановити взаємозв'язок мікротвердості, отриманих наноструктурних покриттів з характеристиками структури.

5. Визначити залежність типу текстури від параметрів високовольтного імпульсного впливу.

6. Провести моделювання процесів, що відбуваються при дії високовольтного потенціалу в імпульсній формі в системі «іон-покриття».

7. Встановити залежність твердості шарових композитів ZrN/TiN від параметрів осадження та товщини бішарів.

8. Визначити параметри осадження, які зменшать кількість краплинної фази.

Об'єкт дослідження – процес формування одно- та багатошарових нітридних покриттів (TiN, ZrN та багатошарових TiN/ZrN), їх структури і властивостей, які одержані вакуумно-дуговим осадженням на неорієнтованих підкладках в атмосфері азоту.

Предмет дослідження – закономірності впливу постійного потенціалу, високовольтного потенціалу в імпульсній формі та тиску азотної атмосфери на формування нанорозмірної структури, субструктури та механічних властивостей вакуумно-дугових нітридних покриттів.

Методи досліджень. Вивчення структури і фазового складу зразків дослідження здійснювалося методами оптичної, електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу. Елементний склад визначався з використанням рентгенофлуоресцентного методу і енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS). Механічні випробування матеріалів проводили в режимі мікроіндентування, зокрема – активного навантаження, із застосуванням піраміди Берковича (установка згідно з ISO 14577). Визначались параметри зносостійкості.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у такому:

1. Запропоновані фізичні механізми при формуванні нової фази (TiN, ZrN), коли відбуваються радіаційне пошкодження і одночасно процес релаксації дефектів будови, які реалізуються під дією теплових потоків. В залежності від інтенсивності та скважності високоенергетичного впливу формуються відповідні аксіальні текстури, внутрішні напруження, і, як наслідок, – зміна функціональних властивостей.

2. Проведене дослідження комплексного впливу постійного (U_c) та імпульсного (U_i) потенціалів зміщення в порівнянні з дією лише U_c , або U_i . Показано, що в багатопараметричній задачі максимум властивостей відповідає зіставленості процесів накопичуванню пошкоджень та їх релаксації, які відповідають значенню постійного потенціалу -200 В, імпульсного потенціалу -850...-1000 В та тривалості імпульсних потенціалів (τ) 7 – 10 мкс.

3. Встановлено, що особливо текстурний стан та дефекти впливають на механічні властивості покриттів, а саме нано- та мікротвердість і це значення досягає рівня 42 – 45 ГПа.

4. Проведено моделювання (програма TRIM) глибини проникнення та кількості вакансій при всіх каскадних пошкодженнях. Показано, що по глибині шару через радіаційну пошкоджуваність змінюється розподіл вакансій, але перемішування шарів для багатошарових композитів не відбувається, хоча глибина проникнення

іонів Zr більша ($h = 63 \text{ \AA}$), ніж у іонів Ti ($h = 52 \text{ \AA}$), що пов'язане з атомарними розмірами та масою цих двох елементів.

5. Вперше показано, що за рахунок створення радіаційних пошкоджень і їх релаксації спостерігається не тільки оптимум твердості, але і зносостійкості. Так, швидкоріжучі інструменти з покриттям, отриманні при вищевказаних умовах ($U_i = -1000 \text{ В}$, $\tau = 10 \text{ мкс}$, $U_c = -200 \text{ В}$), більш ніж в 3 рази збільшують термін роботи (експлуатаційні характеристики) ріжучої кромки, чому сприяє оптимальні значення субструктурних характеристик та макронапружень ($\varepsilon \leq -2 \%$).

Практична значимість отриманих результатів. На основі запропонованих фізичних уявлень розроблено умови отримання іонно-плазмових вакуумно-дугових покриттів TiN, ZrN та багатошарових на їх основі, які впливають на структуру, субструктуру та механічні властивості. Це дозволяє цілеспрямовано розробляти конкретні технології отримання високотвердих та зносостійких структур різних металів, заздалегідь оцінювати рівень значень твердості та залишкових напружень. Модель, що запропонована та реалізована в дисертації, може застосовуватись для побудови структурно-механічних моделей інших матеріалів. Досліджені в роботі вакуумно-дугові покриття TiN, ZrN та багатошарові на їх основі, що поєднують високі значення твердості, зносостійкості, які є перспективними для застосування в промисловості України, в медицині, в атомній промисловості в якості захисних, надтвердих покриттів. Матеріали дисертації використані в держбюджетних темах, а також впроваджені в навчальний процес кафедри і використовуються при читанні лекцій та проведенні лабораторних робіт у дисциплінах «Наноматеріали», «Нові функціональні матеріали» на кафедрі «Матеріалознавство» НТУ «ХП» МОН України.

Особистий внесок здобувача полягає у безпосередній участі у виборі теми дисертаційної роботи та постановці задач, які були вирішені в дисертації. Дисертація є повністю завершеною науковою роботою, в ній узагальнені результати досліджень, отримані особисто автором і в співавторстві. Автору роботи належить основна роль в плануванні експериментів [1 – 3, 5, 10, 19, 20, 24], отриманні та обробці експериментальних даних [6, 7, 9, 13, 16, 21, 23] (особисто проводила рентгеноструктурні дослідження (ДРОН 3М) [11, 18]), моделювання процесів, що відбуваються при осадженні [14, 15], аналіз та узагальнення всіх отриманих результатів [4, 8, 12, 17, 22]. Обговорення отриманих результатів дослідження проводилося спільно з науковим керівником дисертаційної роботи і співавторами статей. Усі інші дослідження виконувались за безпосередньою участю здобувача або під її керівництвом. Результати та положення, що виносяться на захист дисертаційної роботи, отримані та сформульовані здобувачем особисто.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації доповідалися та обговорювалися на науково-практичних конференціях: XX – XXIII, XXVII, XXVIII Міжнародних науково-практичних конференціях «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» MicroCAD (Харків, Україна, 2012–2015, 2019, 2020), III-й международной Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений» (Київ, Україна, 2012), The International Summer School “Nanotechnology: from fundamental research to innovations” and International research and practice conference “Nanotechnology and

nanomaterials” (NANO – 2014) (Львів, Україна, 2014), IV Міжнародній науковій конференції «Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь–Россия–Украина» (Мінськ, Білорусь, 2014), International conference on Design, simulation, manufacturing: the innovation exchange (Луцьк, Україна, 2019), 7th International Conference “Nanotechnologies and Nanomaterials” NANO-2019 (Львів, Україна, 2019), Grabchenko’s International Conference on Advanced Manufacturing Processes (InterPartner-2019) (Одеса, Україна, 2019), IX Науковій конференції «Наукові підсумки 2020 року» (Харків, Україна, 2020).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 24 наукові праці, серед них 11 статей у провідних вітчизняних та міжнародних наукових виданнях, 13 тез та матеріалів доповідей на міжнародних конференціях. Вісім праць включено до наукометричної бази Scopus.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації двома мовами, змісту, вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та трьох додатків. Загальний обсяг дисертації становить 163 сторінок, серед них 68 рисунки, 16 таблиць, список використаних джерел із 127 найменувань на 15 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступній частині обґрунтовано вибір теми дослідження, її актуальність, зв'язок з науковими програмами, які виконувалися в НТУ «ХПІ», сформульовані мета і завдання, визначені об'єкт, предмет і методи дослідження, розкрита наукова новизна, практичне значення одержаних результатів, вказано особистий внесок здобувача, наведено дані про апробацію результатів роботи та публікації автора за темою дисертації.

В першому розділі *«Особливості формування вакуумно-дугових нітридних покриттів (огляд наукової літератури)»* проаналізовано основні методи поверхневого зміцнення матеріалів, зокрема особливості вакуумно-дугового осадження нітридних покриттів перехідних металів. На основі аналізу літературних даних показано, що найбільш перспективним напрямком вирішення зазначених взаємопов'язаних проблем є «інженерія поверхні» покриттів, яка полягає в зміні технологічних умов вакуумно-дугового осадження, що приводить до зміни структури, а в свою чергу і властивостей покриттів, що осаджуються. Головним недоліком покриттів такого типу є наявність краплинної фази на поверхні та великі залишкові напруження, які можуть призвести до руйнування покриття. Для вирішення цієї задачі використовують різні значення постійного та імпульсного (найбільш поширений в останні роки) потенціалів зміщення. Негативний імпульсний потенціал 3 – 5 кВ призводить до формування покриттів з великими значеннями макродеформації, що відповідає стискаючим напруженням 2 – 2.5 ГПа, що також є негативним фактором при експлуатації. Велике розмаїття комбінацій технологічних умов осадження, що обирають, і безліч робіт, присвячених даному напрямку, показують необхідність подальших досліджень для кращого розуміння процесів формування вакуумно-дугових покриттів, одно- та багатосарових нітридних покриттів.

На підставі проведеного аналітичного огляду літератури сформульовано мету і завдання дослідження.

У другому розділі «Методика отримання та дослідження покриттів» обґрунтовано вибір технології одержання і методів вивчення структури та властивостей. Досліджувалися вакуумно-дугові покриття товщиною 9 – 13 мкм, отримані на модернізованій установці «Булат-6», а саме TiN, ZrN та багаточарові покриття на їх основі, які осаджувались на підкладки зі сталі 12X18H9T. Технологічні умови осадження: тиск азотної атмосфери (мається на увазі N₂) $p_N = (0.26...0.66)$ Па; постійний потенціал (U_c) -5 В («плаваючий» потенціал), -40 В і -230 В, імпульсний потенціал (U_i) -850 В, -1000 В, -1200 В, -2000 В тривалістю $\tau = 4, 7, 10$ або 16 мкс і частотою пульсації 7 кГц, тобто, з інтервалом між ними 143 мкс.

Структурні дослідження зразків проводилися на установці «ДРОН-3М». У всіх дослідженнях було використано випромінювання Cu-K α . Аналіз субструктурних характеристик було проведено методом апроксимації форми дифракційних рефлексів для двох порядків відображень від площин кристалічної решітки із застосуванням апроксимуючої функції Коші. Для вивчення напружено-деформованого стану використовувався метод багаторазових похилих зйомок (« α - $\sin^2\psi$ »-метод) і методика кристалічних груп. Мікро- та наноіндентування на твердість проводили на установці «Мікрон-гамма» алмазною пірамідкою Берковича. Знос покриттів визначали на фрезах з пластинками з твердого сплаву T5K10.

У третьому розділі «Вплив технологічних умов осадження на особливості формування покриттів TiN» вивчено фазовий склад, структуру, субструктуру та механічні властивості вакуумно-дугових покриттів TiN. При проведенні структурних досліджень основна увага приділялась розміру кристалітів, мікро- та макродеформації і твердості. Вимірювали і контролювали інші структурні параметри: період кристалічної решітки, текстурний стан і морфологію поверхні покриття TiN в залежності від умов осадження.

Для поглибленого розуміння впливу параметрів осадження при формуванні покриттів TiN було розглянуто три технологічні схеми: 1) вплив постійного потенціалу U_c («плаваючого» (-5...-8) В та -200 В) без подачі високовольтного потенціалу в імпульсній формі U_i ; 2) при близькому до нуля «плаваючому» постійному потенціалі U_c досліджувався вплив високовольтного імпульсного потенціалу U_i ; 3) вплив поєднаного постійного ($U_c = -200$ В) і високовольтного потенціалів U_i . Слід зазначити, що при усіх режимах осадження відбувається формування однофазного (TiN) стану з кубічною кристалічною решіткою (структурний тип NaCl, JCPDS 38-1420).

За результатами рентгенівської дифрактометрії покриттів TiN, осаджених по першій схемі, встановлено, що при низькому тиску ($p_N = 0.26$ Па) і «плаваючому» постійному потенціалі формується полікристалічне покриття без переважної орієнтації. При збільшенні p_N до 0.66 Па та при тому ж $U_c = (-5...-8)$ В з'являється переважна орієнтація росту зерен-кристалітів з віссю [100]. В останньому випадку при $p_N = 0.66$ Па збільшення U_c до -200 В сприяє зростанню кристалів з віссю [111].

Подача імпульсного потенціалу зміщення U_i (друга схема осадження) приводить до зростання інтенсивності піків (200) і (220) (рис.1 а), тобто до появи біаксіальної текстури з осями [100] і [110] при $p_N = 0.26$ Па. Зміна імпульсного

негативного потенціалу від -850 В до -2000 В з максимальною тривалістю ($\tau = 16$ мкс) сприяє посиленню текстури з віссю $[110]$ (рис. 1 б).

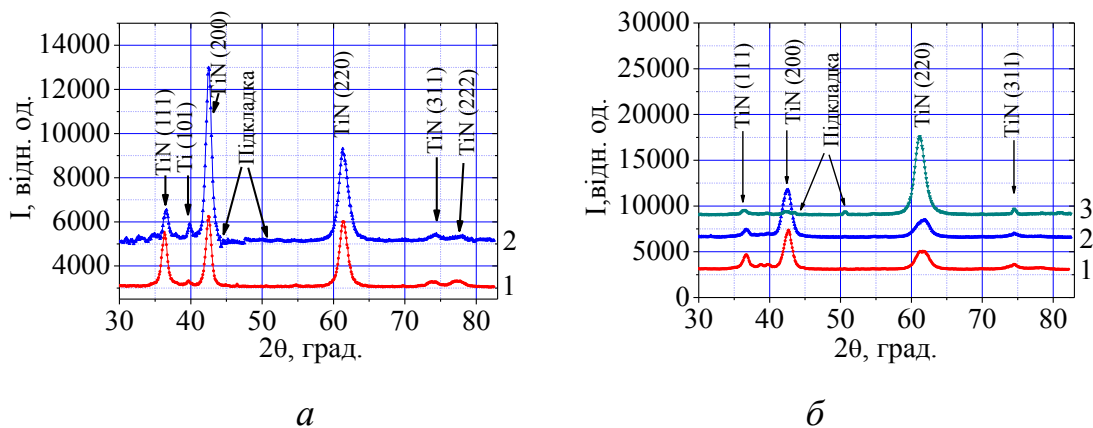


Рис. 1 Ділянки рентгендифракційних спектрів покриттів TiN ($U_c = (-5 \dots -8)$ В, $\tau = 16$ мкс): а – $p_N = 0.26$ Па; б – $p_N = 0.66$ Па; U_i : 1 – -850 В; 2 – -1200 В; 3 – -2000 В

Як показали результати обробки дифрактограм покриттів TiN (третя схема осадження), отриманих при найменшому тиску ($p_N = 0.26$ Па), незалежно від величини U_i , відбувається формування текстурованих покриттів з віссю текстури $[111]$. Збільшення тривалості імпульсного впливу до 16 мкс сприяє вдосконаленню цієї текстури. При подачі імпульсних потенціалів з найбільшою тривалістю імпульсів $\tau = 16$ мкс ($U_c = -200$ В, $p_N = 0.66$ Па) радіаційно-стимульовані процеси проходять найбільш інтенсивно і це призводить до того, що текстура $[110]$ стає практично єдиною при $U_i = -2000$ В (рис. 2).

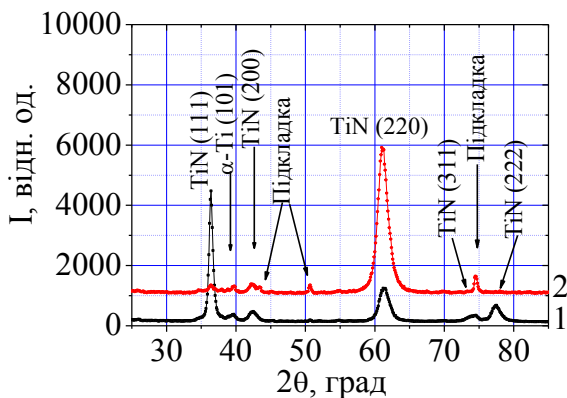


Рис. 2 Ділянки рентгендифракційних спектрів покриттів TiN:
 $U_c = -200$ В, $p_N = 0.66$ Па, $\tau = 16$ мкс,
 U_i : 1 – -850 В; 2 – -2000 В

Для другої схеми при $\tau = 4$ мкс і $p_N = 0.26$ Па відбувається незначне збільшення L від 31 нм до 42 нм і немонотонна зміна мікрдеформації (табл. 1). Це можна пов'язати із зростанням температури на фронті осадження (кристалізації).

Субструктурні характеристики по розміру кристалітів (L) та значенням мікрдеформацій ($\langle \epsilon \rangle$) покриттів TiN при застосованих трьох технологічних схемах осадження представлені в таблиці 1.

Для покриттів, отриманих при використанні першої схеми і найменшому тиску $p_N = 0.26$ Па розмір L становить 31 нм, а значення $\langle \epsilon \rangle$ дорівнює 0.28%. Зі збільшенням p_N до 0.66 Па і «плаваючому» постійному потенціалу розмір кристалітів зменшився до 24 нм, а мікрдеформація дорівнює 0.12%. Подача великого потенціалу $U_c = -200$ В ($p_N = 0.66$ Па) призводить до зростання L від 53 нм до 91 нм і помітного збільшення значення $\langle \epsilon \rangle$ від 0.37% до 0.7%.

Збільшення тривалості імпульсу τ збільшує і ефективність релаксаційних процесів, тому $\langle \epsilon \rangle$ зменшується до 0.64 %.

Таблиця 1

Параметри осадження та субструктурні характеристики покриттів TiN

p_N , Па	U_c , В	U_i , В	τ , мкс	L , нм	$\langle \epsilon \rangle$, %
Перша схема осадження					
0.26	(-5....-8)	-	-	31	0.28
0.66	(-5....-8)	-	-	24	0.12
0.26	-200	-	-	53	0.37
0.66	-200	-	-	91	0.7
Друга схема осадження					
0.26	(-5....-8)	-850	4	31	1.1
0.26	(-5....-8)	-2000	4	42	0.65
0.26	(-5....-8)	-850	16	53	0.87
0.26	(-5....-8)	-2000	16	26	0.64
0.66	(-5....-8)	-850	4	22	0.45
0.66	(-5....-8)	-1200	4	37	1.02
0.66	(-5....-8)	-850	16	9.8	0.08
0.66	(-5....-8)	-1200	16	11.3	0.16
0.66	(-5....-8)	-2000	16	11.4	0.15
Третя схема осадження					
0.26	-200	-850	4	45	0.34
0.26	-200	-1200	4	63	0.38
0.26	-200	-850	16	50	0.34
0.26	-200	-1200	16	83	0.42
0.66	-200	-850	4	62.5	0.52
0.66	-200	-1200	4	55.5	0.68
0.66	-200	-2000	4	28.5	
0.66	-200	-850	16	111	0.67
0.66	-200	-2000	16	90.9	

При збільшенні тиску до $p_N = 0.66$ Па відбувається укрупнення зерен-кристалітів від 9.8 нм до 11.4 нм та збільшення $\langle \epsilon \rangle$. Це пов'язано з тим, що при цьому тиску (0.66 Па) кількість плівкоутворюючих частинок збільшується і, відповідно, більша їх кількість імплантується в поверхню покриття, тому релаксаційні процеси не встигають пройти.

Для покриттів, осаджених за третьою технологічною схемою (табл. 1) зі збільшенням U_i при $p_N = 0.26$ Па відбувається зростання розміру кристалітів та мікродеформації. У разі осадження покриттів при $p_N = 0.66$ Па спостерігається зменшення L та $\langle \epsilon \rangle$. Це викликано релаксаційними процесами, які відбуваються в покритті TiN при більшій тривалості впливу. Також зменшенню розміру кристалітів сприяє поява другої переважної орієнтації росту кристалітів.

Величина макродеформації (ϵ) у покриттях, отриманих без високовольтних імпульсів при $p_N = 0.66$ Па, становила близько -0.1 % для «плаваючого» потенціалу і -1.95 % для $U_c = -200$ В. У випадку другої схеми осадження встановлено, що для обох тисків при високовольтному імпульсному впливі з тривалістю 16 мкс величина

макродеформації значно більша (-1.1...-0.65) %, ніж для покриттів отриманих при $\tau = 4$ мкс (-0.3...-0.37) %. При цьому в кристалічних групах з віссю [100] формується деформація розтягнення при $U_i = -850$ В і тільки при більшому U_i – деформація стиснення. В кристалітах з віссю [110] деформація стиснення формується при всіх умовах осадження. Формально, це неможливо, бо для TiN з фактором анізотропії $k = 1.3$ різниця між ϵ не може перевищувати 30 – 40 %. Це дозволяє запропонувати модель, за якою в приповерхній зоні, по мірі накопичення дефектів (вакансії, петлі Франка, дислокації), під час дії U_i та імплантації іонів на певній глибині відбувається перебудова кристалічної решітки з формуванням текстури [100]. Тобто, відбувається не тільки локальна перебудова дефектів, але в таких випадках і завдяки тієї ж перебудові формування нової текстури. Це призводить до релаксації як мікро-, так і макронапружень в своєму підшарі поряд з текстурою [110] на інших глибинах.

Для покриттів, отриманих по третій схемі при низькому $p_N = 0.26$ Па формується одноосьова текстура (вісь [111]). Макродеформація стиснення збільшується від -1.37 % до -1.52 % тільки при великому $U_i = -1200$ В ($\tau = 4$ мкс). При більшому $\tau = 16$ мкс відносно збільшення деформації стиснення до -1.68 % відбувається вже при $U_i = -850$ В, а при великих U_i відбувається зменшення ϵ до -1.5 %. У покриттях, отриманих при $p_N = 0.66$ Па, теж формується двоосний напружений стан і ϵ збільшується для кристалітів з віссю [110] від -1.9 % до -2.7 % при підвищенні U_i до 2 кВ. У той же час в кристалітах з віссю [111] відбуваються релаксаційні процеси, що призводять до зменшення величини ϵ від -2.5% до -1.8 %.

Максимум мікротвердості (Н) для покриттів TiN, осаджених по другій схемі при $p_N = 0.26$ Па, $\tau = 4$ мкс і $U_i = -850$ В, досягає значення 40 ГПа. Це можна пов'язати з формування бітекстурного стану з осями [100] і [110], а також з підвищеною макродеформацією $\epsilon_{[110]} = -1.5$ %. Зменшення твердості до 32 ГПа при $U_i > 850$ В можна пояснити релаксаційним процесами при утворенні другої осі текстури [100]. Аналогічне спостерігається для $\tau = 16$ мкс при обох робочих тисках. Слід зазначити, що високі значення твердості при $U_i = -850$ В можна пояснити текстурою [110], максимальними значеннями $\langle \epsilon \rangle$ та L , а також макродеформацією стиснення в осадженому покритті $\epsilon \sim (-1.5...-2.2)$ %. У разі $p_N = 0.66$ Па максимум твердості при $\tau = 4$ мкс має менше значення – 31 ГПа.

Мікротвердість для покриттів TiN, отриманих по третій схемі, має теж немонотонну залежність з максимумом при $U_i = (-850...-1000)$ В. Слід зазначити, що максимальне $H = 45$ ГПа спостерігається для покриття TiN, отриманого при $p_N = 0.26$ Па, $U_i = -850$ В і $\tau = 16$ мкс. Структурними особливостями такого покриття є одноосьова текстура [111], значення $L = 50$ нм і $\langle \epsilon \rangle = 0.34$ %, підвищена макродеформація $\epsilon = -1.68$ % (табл. 1). Для покриттів, отриманих при тиску $p_N = 0.66$ Па, максимум твердості не перевищує 36 – 37 ГПа, а при збільшенні U_i значення L та $\langle \epsilon \rangle$ знижуються.

Так як були отримані значні відмінності в структурному стані та властивостях покриттів, отриманих при $\tau = 4$ мкс та $\tau = 16$ мкс, то стало необхідним дослідити особливості високовольтного впливу з часом близьким до середнього між цими значеннями. Тому наступним етапом дослідження було проаналізувати вплив високовольтного потенціалу зміщення в імпульсній формі з середньою тривалістю імпульсного впливу 10 мкс на особливості формування покриттів TiN.

Покриття, отримані при використанні високочастотних імпульсів і відносно великого постійного потенціалу -230 В мають стовпчасту структуру росту, а макрочастинки краплинної фази α -Ті візуально не виявляються (рис. 3), що викликано їх розпиленням через інтенсивне іонне бомбардування.

Як видно з рентгендифракційних спектрів, представлених для цієї тривалості імпульсів ($\tau = 10$ мкс) на рис. 4, подача високовольтних імпульсів приводить до появи сильної текстури з віссю $[110]$, зі збільшенням U_i досконалості цієї текстури зростає. Результати розрахунку субструктурних характеристик показали, що в даному випадку зменшення розміру кристалітів більше в порівнянні з результатами представленими в табл. 1 для 4 мкс (\sim до 25 нм), це свідчить про те що переважають імплантаційні процеси. Величина мікродеформації практично на тому ж рівні ($\langle \epsilon \rangle = 0.61\%$), але в той же час менше ніж в покриттях отриманих без додаткових високовольтних імпульсів. При дії лише U_i домінують релаксаційні процеси всередині приповерхневих шарів, які ініціюють перерозподіл дефектів, що в свою чергу приводить до зменшення L та $\langle \epsilon \rangle$. Для третьої схеми осадження спочатку характерно аналогічне накопичення дефектів, як і в першій схемі, а потім домінують релаксаційні процеси, що пояснює зниження залежності L та $\langle \epsilon \rangle$.

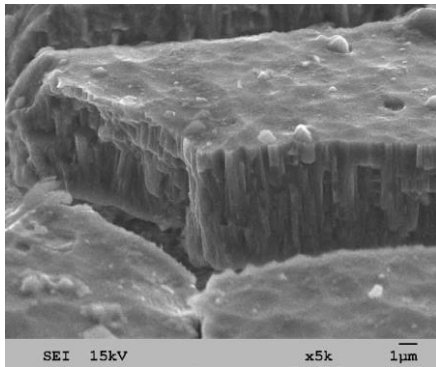


Рис. 3 Морфологія зламу TiN покриття: $U_c = -230$ В; $U_i = -1$ кВ; $\tau = 10$ мкс; $p_N = 0.66$ Па

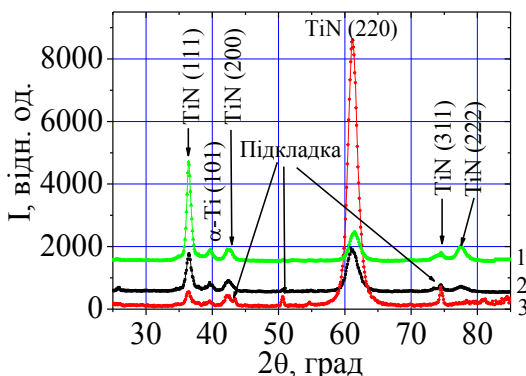


Рис. 4 Ділянки рентгендифракційних спектрів від покриттів TiN, отриманих при $U_c = -200$ В, $p_N = 0.66$ Па, $\tau = 10$ мкс, U_i :
1 – -850 В; 2 – -1200 В; 3 – -2000 В

Макронапружений стан змінюється досить монотонно, збільшуючись від -1.97% до -2.2% для текстурної фракції з віссю $[110]$ при підвищенні U_i до 2 кВ. У той же час в кристалічній фракції з переважною орієнтацією кристалітів з віссю $[111]$ відбуваються релаксаційні процеси, що приводять до зменшення пружно-деформованого стану кристалічної решітки від -1.89% до -1.8% .

За результатами вимірювання твердості встановлено, що вплив U_i при осадженні покриттів TiN приводить до збільшення його твердості від 26 ГПа до 42 ГПа, причому максимум твердості припадає на величину U_i близько -850 В ($U_c = -200$ В). Той факт, що незалежно від високої деформації стиснення кристалічної решітки при великих U_i (-1200 В і -2000 В) спостерігається зниження твердості (до 28 ГПа), свідчить про визначальний вплив на твердість покриття структурного стану, а не деформації стиснення.

В роботі проведені дослідження стійкості ріжучих пластин зі швидкорізальної сталі Р6М5 з покриттями TiN шляхом точіння сталі 45. На рис. 5 а, б наведені мікроснімки задньої грані різців

після точіння, як без покриття, так і з покриттям, осадженим в режимі імпульсної імплантації, відповідно, а також результати зносу різця по глибині. Видно, що у випадку точіння сталі 45 різцем без покриття перші прояви зносу з'являються вже через 2 хвилини роботи (рис. 5 а), а повне руйнування (вихід з ладу) настає через 8 хвилин. З рисунку 5 б видно, що знос стає помітний після 17 хвилин роботи, при цьому цілісність покриття не пошкоджена. Покриття на поверхні стримує знос, запобігає утворенню на ній лунки і стійкість різця визначається, головним чином, зносом задньої поверхні. Вихід з ладу різця спостерігається після 30 хвилин роботи. Виходячи з чого, нанесення захисного зносостійкого покриття TiN дає можливість збільшити працездатність ріжучого інструменту майже в 3.5 рази.

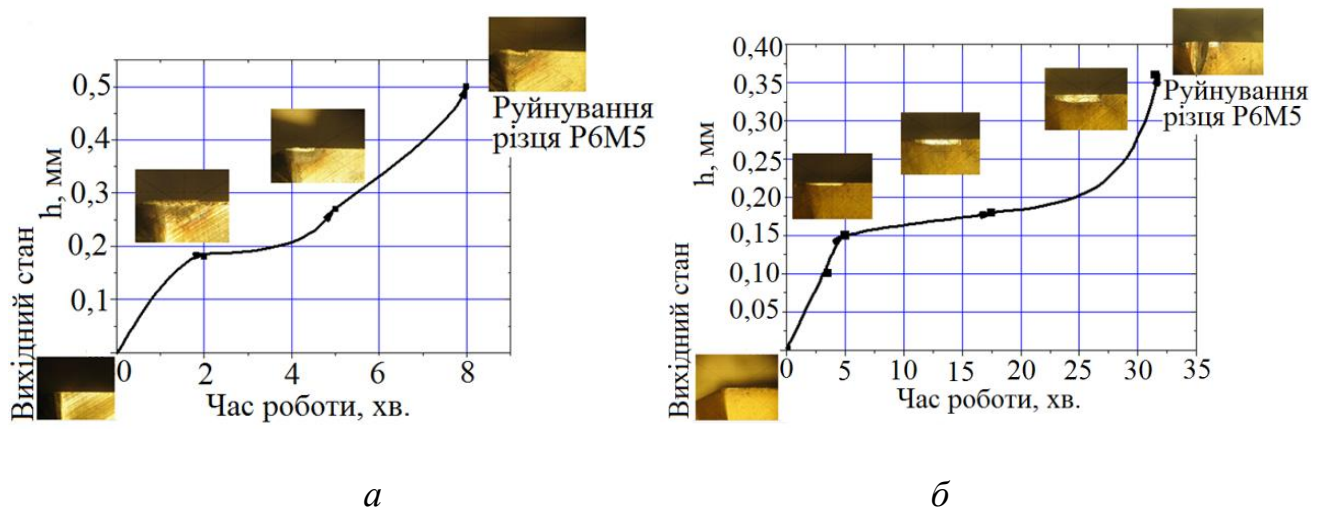
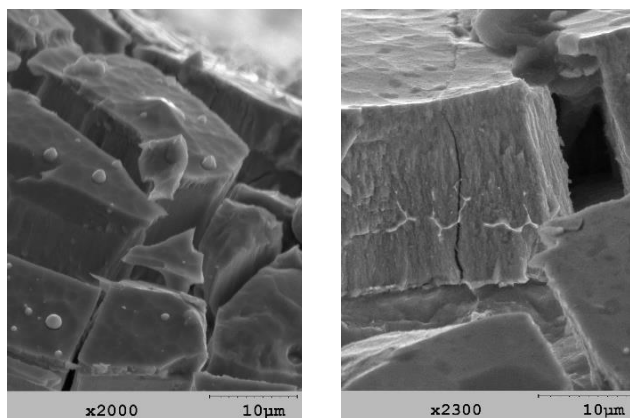


Рис. 5 Графік залежності зносу по задній поверхні різця Р6М5. Матеріал, що оброблявся – сталь 45, $V = 10^3$ м/хв, $S = 0.15$ мм/об, $t = 3$ мм. а – без покриття; б – з покриттям TiN

У четвертому розділі «Особливості формування вакуумно-дугових покриттів ZrN в залежності від параметрів осадження» з метою прогнозованого отримання необхідних структурних станів та функціональних фізико-механічних характеристик було досліджено та проаналізовано морфологію, фазово-структурний та пружно-напружений стан, а також визначені механічні властивості покриттів ZrN.

Насамперед було проаналізовано вплив постійного потенціалу на морфологію покриттів ZrN. Так покриття отримані при $U_c = -40$ В, мають, як в об'ємі, так і на поверхні досить велику кількість крапельної фази (рис. 6 а). При подачі $U_c = -220$ В в покриттях практично відсутні мікрочастинки крапельної фази, як в об'ємі, так і на поверхні, а структура зростання покриття має стовпчастий вигляд (рис. 6 б), це можна пояснити тим, що крапельна складова в плазмі набуває негативний («плаваючий») потенціал і відштовхується поверхнею підкладки на яку подається негативний потенціал, така сама залежність спостерігається і для TiN покриттів.

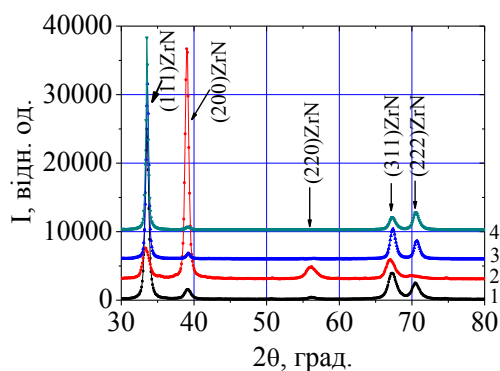
По аналогії з покриттями TiN були отримані 3 серії вакуумно-дугових покриттів ZrN з наступними умовами осадження: 1) вплив лише U_c (-27 В, -150 В та -220 В) без додаткової імпульсної стимуляції; 2) при низькому постійному потенціалі ($U_c = -27$ В...-30 В) вплив імпульсного потенціалу; 3) одночасна подача великого постійного ((-150...-220) В) та імпульсного потенціалів.



a *б*

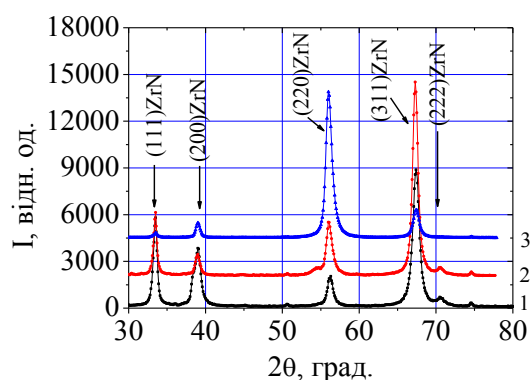
Рис. 6 Фрактограми зламів і морфологія поверхні покриттів ZrN ($p_N = 0.65$ Па):
a – $U_c = -40$ В;
б – $U_c = -220$ В

При всіх умовах осадження відбувається формування однофазного структурного стану, характерного для ZrN з гранецентрованою кубічною решіткою (структурний тип NaCl) (ICDD PDF-2 № 35-0753). При $U_c = (-27...-40)$ В (перша схема осадження) велика інтенсивність піку від площини (200) свідчить про появу текстури з віссю [100] (рис.7 а, спектр 2). Зі збільшенням U_c відбувається зміна текстури: при $U = -150$ В – на бітекстурний стан з переважною орієнтацією кристалітів з осями [111] і [311], а при $U_c = -220$ В змінюється на практично одноосьову текстуру з віссю [111] (7 а, спектр 4).



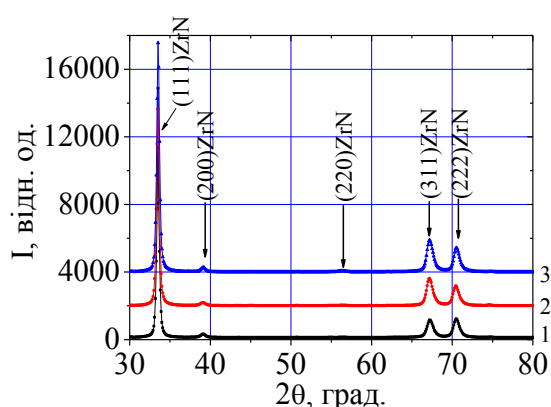
1 – $U_c = -150$ В, $p_N = 0.133$ Па; 2 – $U_c = -30$ В, $p_N = 0.63$ Па;
 3 – $U_c = -150$ В, $p_N = 0.63$ Па; 4 – $U_c = -220$ В, $p_N = 0.63$ Па

a



$\tau = 7$ мкс, $p_N = 0.63$ Па: 1 – $U_c = -(5...8)$ В, $U_i = -800$ В;
 2 – $U_c = -27$ В, $U_i = -1200$ В; 3 – $U_c = -27$ В, $U_i = -2000$ В

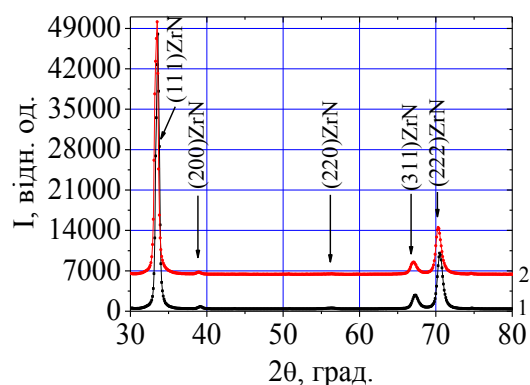
б



$\tau = 7$ мкс, $U_c = -150$ В: 1 – $U_i = -800$ В, $p_N = 0.4$ Па;
 2 – $U_i = -1200$ В, $p_N = 0.63$ Па; 3 – $U_i = -2000$ В,

$p_N = 0.63$ Па

в



$\tau = 7$ мкс, $U_c = -220$ В: 1 – $U_i = -1200$ В, $p_N = 0.63$ Па;
 2 – $U_i = -2000$ В, $p_N = 0.63$ Па

г

Рис. 7 Ділянки дифракційних спектрів від покриттів ZrN при різних схемах осадження: *a* – перша, *б* – друга, *в*, *г* – третя

Відповідно до другої схеми осадження при подачі потенціалу $U_i = -800$ В відбувається помітне зростання інтенсивності піку (311) і формуванню бітекстурного стану з осями [111] і [311] (рис. 7 б, спектр 1). При цьому подача U_i при малій величині U_c стимулює формування текстури з віссю [110], що проявляється в посиленні відбиття від площини (220) (рис. 7 б, спектр 2). Подача найбільшого потенціалу $U_i = -2000$ В приводить до посилення текстури з віссю [110] при найменшому $U_c = -27$ В зі зменшенням області бітекстурного стану [311] і [111] (рис. 7 б, спектр 3).

Для третьої схеми осадження зберігається тенденція переходу від бітекстурного стану (з осями текстури [311] і [111]) при $p_N = (0.1...0.3)$ Па до монотекстурного (з віссю текстури [111]) при $p_N > 0.3$ Па (рис. 7 в) (за аналогією з режимами нанесення без імпульсної стимуляції). Подача $U_c = -220$ В з одночасною дією імпульсних потенціалів призводить до формування практично одноосової текстури з віссю [111] (рис. 7 г).

Результати визначення субструктурних характеристик для покриттів ZrN представлені в табл. 2. Встановлено, що при низькому тиску 0.133 Па і $U_c = -150$ В розмір кристалітів досягає значення 100 нм, а мікродеформація має найбільше значення у цій серії 0.69 %, тобто, при цих умовах осадження втрата енергії на зіткнення менші через незначну кількість атомів в об'ємі камери. Також це можна пов'язати з формуванням твердорозчинного стану Zr(N), а також нижчого нітриду цирконію. При тиску азотної атмосфери 0.63 Па і найменшому постійному потенціалі ($U_c = -30$ В) L та $\langle \epsilon \rangle$ мають найменші значення (табл. 2). Подальше збільшення U_c призводить до виходу залежності $\langle \epsilon \rangle$ на практично постійний рівень (0.55...0.6) % і до значного збільшення L .

Таблиця 2

Субструктурні характеристики покриттів ZrN при різних схемах нанесення

p_N , Па	U_c , В	U_i , В	τ , мкс	L , нм	$\langle \epsilon \rangle$, %
Перша схема осадження					
0.133	-150	-	-	100	0.69
0.63	-30	-	-	10.2	0.25
0.63	-150	-	-	14.1	0.53
0.63	-220	-	-	300	0.65
Друга схема осадження					
0.63	-	-800	7	30.3	0.42
0.63	-27	-1200	7	40	0.36
0.63	-27	-2000	7	111	
Третя схема осадження					
0.16	-150	-800	7	143	0.57
0.133	-150	-1200	7	123	0.55
0.133	-150	-2000	7	200	0.56
0.4	-150	-800	7	300	0.74
0.63	-150	-1200	7	476	0.56
0.63	-150	-2000	7	164	0.48
0.63	-220	-1200	7	21.3	0.19
0.63	-220	-2000	7	21.7	0.22

Як одна з основних причин такого процесу є збільшення ступеня взаємодії між атомами азоту і металу, активовану підвищенням енергії. Слід зазначити, що в цьому випадку відбувається формування кристалітів стовпчатого типу (рис. 6 б) з віссю переважної орієнтації зростання [111] (рис. 7 а, спектри 3, 4). Таку зміну субструктурних характеристик пов'язано з повним насиченням сформованого покриття атомами азоту до сверх- та стехіометричного складу по азотним атомам. По аналогії з TiN було визначено, що для першої технологічної схеми в покриттях ZrN теж спостерігається накопичування дефектів при збільшенні постійного потенціалу зміщення та тиску азотної атмосфери.

В покриттях ZrN, отриманих по другій схемі осадження, мікрODEформація має менші значення, але спостерігається зростання розміру кристалітів (табл. 2) з підвищенням U_i , тобто відбуваються процеси релаксації. При подальшому рості U_i можна припустити таку ж залежність L та $\langle \epsilon \rangle$, як і в TiN, завдяки їх спорідненості.

Для третьої схеми осадження спостерігається незначне зменшення $\langle \epsilon \rangle$ при низьких тисках (табл. 2). Подача U_i з одночасною дією U_c стимулює активацію фізико-хімічних реакцій, що призводить до підвищення ефективності процесу нітридоутворення при порівняно низьких тисках, і таким чином, значення мікрODEформації тримається на рівні (0.5...0.6) % при $p_N = (0.133...0.63)$ Па. Вихід залежності $\langle \epsilon \rangle$ на практично постійне значення при високих тисках обумовлено відсутністю суттєвих релаксаційних процесів. Однак, при збільшенні U_i та $U_c = -220$ В спостерігається зменшення як L до 21 нм, так і $\langle \epsilon \rangle$ до ~ 0.2 %, тому що комплексний вплив постійного та імпульсного потенціалів зміщення забезпечує більш інтенсивне проходження релаксаційних процесів і в результаті спостерігаються низькі значення L та $\langle \epsilon \rangle$.

Для покриттів ZrN, отриманих по першій схемі осадження, характерне формування одноосьової текстури (вісь [111]) особливо в діапазоні значення постійного потенціалу (-100...-220) В і спостерігається збільшення величини макродеформації стиснення від -1.87 % до -2.15 % зі збільшенням U_c . Для третьої схеми осадження покриттів ZrN подача додаткового імпульсного потенціалу приводить до зменшення макродеформації від -2.19 % до -1.78 %. Причиною цього є вплив релаксаційних процесів через підвищення температури при дії U_i .

Вихід залежності мікротвердості (табл. 3) практично на постійний рівень 37 – 38 ГПа (при $p_N = 0.63$ Па) може бути обумовлений дією двох взаємноконкуруючих і протилежних по ефектам процесам, які впливають на твердість – насичення покриття атомами азоту, з утворенням сильних ковалентних нітридних зв'язків, і з істотним зростанням середнього розміру кристалітів (табл. 2).

Постійний потенціал впливає на значення твердості досить немонотонно, що може бути пов'язано зі збільшенням напруження стиснення і більшою ефективністю утворення нітридів. Падіння H до значення 28-30 ГПа було виявлено при більш високому $U_c = -220$ В, що очевидно обумовлено процесами релаксації. Те, що в інтервалі (-100...-150) В твердість перевищує 40 ГПа, переводить отримані при цьому покриття в розряд надтвердих. Як впливає з порівняння із субструктурними характеристиками – поява в цьому інтервалі U_c високої твердості при імпульсній стимуляції, що пов'язано зі слабким протіканням релаксаційних процесів, що підтверджується слабкою зміною мікрODEформації (табл. 2).

Таблиця 3
Залежність твердості покриттів ZrN
від умов осадження

Умови осадження						
	Без імпульсного впливу ($U_i = 0$ В)			Додаткова імпульсна стимуляція ($U_c = -150$ В, $\tau = 7$ мкс)		
	U_c , В			U_i , В		
	30	150	220	800	1200	2000
p_N , Па	Н, ГПа					
0.133	-	-	-	39.5	42.5	32
0.63	38	41	36	39	33	40

відображає залежність осі текстури від величини амплітуди потенціалу при високовольтному імпульсному впливі і частки часу дії цього впливу в процесі осадження (рис. 8) для покриттів TiN та ZrN.

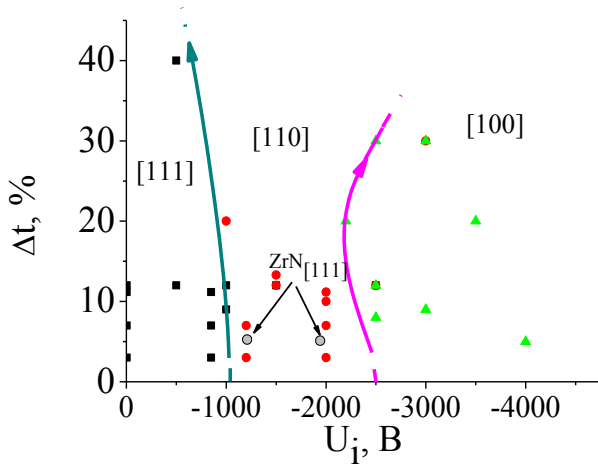


Рис. 8 Тип осі аксіальної текстури в залежності від величини амплітуди імпульсного потенціалу (U_i) і частки часу дії імпульсу (Δt) для покриттів TiN та ZrN (при $U_c = -200$ В)

спрогнозувати поведінку покриттів під дією високоенергетичної іонної імплантації прискореними частками до кеВ-них енергій. Подальше збільшення амплітуди імпульсного потенціалу ($U_i \approx -2500 \dots -4000$ В) сприяє формуванню текстури з віссю [100], яка визначається високою рухливістю атомів, що осаджуються.

За рахунок особливостей атомів Zr (вдвічі важчі ніж Ti), осадження покриттів ZrN при найбільшому постійному потенціалі зміщення -200 В при всіх значеннях U_i , характеризуються формуванням текстури з віссю [111] (рис. 8), тобто при такому середньому $\tau = 7$ мкс ($\sim 5\%$ від загального часу дії імпульсу) не спостерігається формування радіаційно-стимульованої текстури з віссю [110]. Така текстура з'являється при найменшому U_c . Таким чином, для покриттів TiN постійний потенціал зміщення (U_c) грає значну роль при формуванні текстури, але за рахунок каскадів, що утворюються в процесі осадження, зменшується

Завдяки зменшенню середньої енергії прискорених часток при високому тиску спостерігається зменшення розміру кристалітів, і це є основним чинником, що обумовлює деяке підвищення твердості, виявлене для цього типу покриттів.

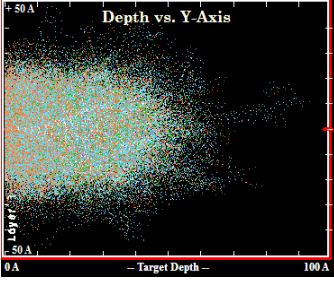
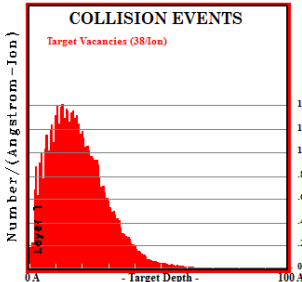
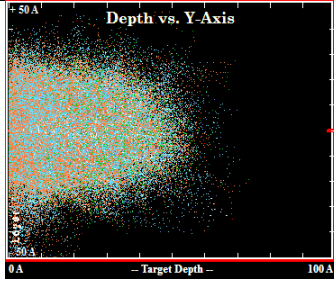
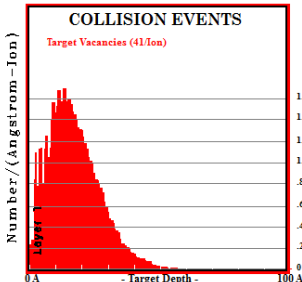
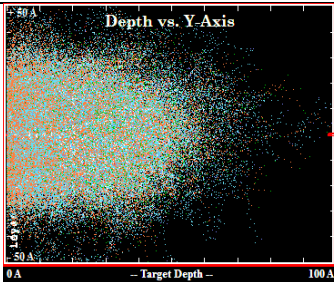
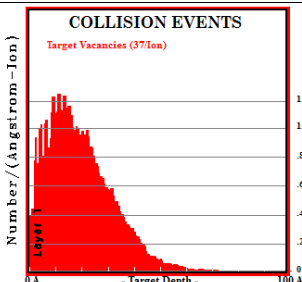
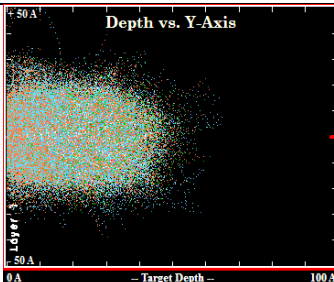
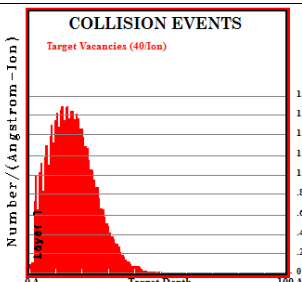
На підставі отриманих результатів і виходячи з літературних даних побудована узагальнена діаграма осі аксіальної текстури, що

Побудова даної текстурної діаграми базується на переважно радіаційній дії, як визначального фактору при формуванні текстурного стану. Подача U_i величиною до -1000 В призводить до формування переважної орієнтації зростання зерен-кристалітів з віссю текстури деформації [111], яка визначається мінімізацією енергії деформації (з якою також пов'язане зменшення розміру кристалітів) це, в свою чергу, дає можливість отримувати покриття з максимальною твердістю $42 - 45$ ГПа. У діапазоні імпульсного потенціалу $-1000 \dots -2500$ В відбувається формування радіаційно-стимульованої текстури [110]. Такий вплив є свого роду моделюючим, який дозволяє

дефектність структуру. У випадку ZrN покриттів U_c не являється визначальним, при цьому зростає дефектність структури.

У п'ятому розділі «Багатошарові вакуумно-дугові покриття на основі TiN/ZrN» проведено дослідження впливу основних параметрів вакуумно-дугового

Таблиця 4
Результати моделювання для чотирьох систем покриттів при високоенергетичному бомбардуванні іонами ($U=-2000$ В, 1000 ітерацій)

Глибина проникнення іонів (h, Å)	Кількість вакансій (c)
«Ti-TiN»	
	
«Zr-ZrN»	
	
«Ti-ZrN»	
	
«Zr-TiN»	
	

осадження на особливості формування багатошарових покриттів, а також моделювання процесів, що відбуваються під час отримання покриттів TiN, ZrN та багатошарових покриттів TiN-ZrN.

Комп'ютерне моделювання виконувалось для чотирьох систем, а саме було змодельовано процес бомбардування та створення при цьому вакансій з урахуванням наступних режимів: 1) вплив іонів Ti на покриття TiN, що формується; 2) вплив іонів Zr на покриття ZrN; 3) вплив іонів Ti на покриття ZrN, що формується, для визначення особливостей перемішування шарів в багатошаровій системі, а також 4) вплив іонів Zr на покриття TiN.

В таблиці 4 представлені типові результати моделювання при дії потенціалу величиною -2000 В.

Встановлено, що для усіх типів системи «іон-покриття» зі збільшення потенціалу зміщення, який подається на підкладку, глибина проникнення іонів збільшується, і це зумовлене збільшенням енергії іонів. Різниця полягає в тому, що в системі «іони Zr – покриття ZrN» глибина проникнення загалом більше ($h_{\text{макс}} = 63 \text{ Å}$ при $U = -2000 \text{ В}$), при цьому кількість вакансій на один іон, які створюють іони Zr теж більша ($c_{\text{макс}} = 1.68$ при $U = -2000 \text{ В}$), це можна пов'язати з більшою атомною масою Zr, ніж Ti. При моделюванні процесів осадження багатошарових покриттів TiN-ZrN виявлено, що не

спостерігається перемішування шарів, бо максимальна глибина проникнення іонів Ti в покриття ZrN та іонів Zr в покриття TiN, навіть при максимальному значенні

потенціалу ($U = -2000$ В), досягає 81 \AA та 57 \AA , відповідно, тобто не перевищує товщину шару в багатошаровій системі (товщина шару 25 нм при кількості шарів $n = 524$, при загальній товщині покриття 9 мкм). Стосовно кількості вакансій, то для системи «Ti-ZrN» $c_{\text{макс}} = 1.21$, для системи «Zr-TiN» $c_{\text{макс}} = 1.7$. Такий ефект пов'язаний з тим, що іони Zr більші і важчі ніж Ti, тому створюють більше вакансій.

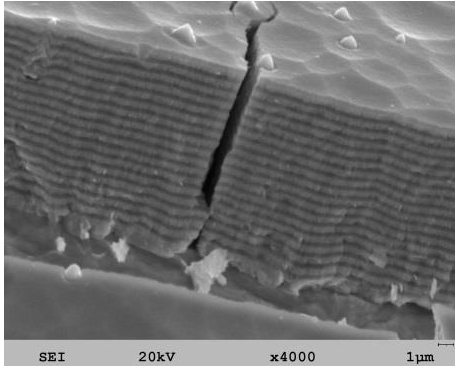


Рис. 9 Мікроструктура зламу багатошарового покриття TiN/ZrN, отриманого при $p_N = 0.4$ Па і дії $U_c = -200$ В

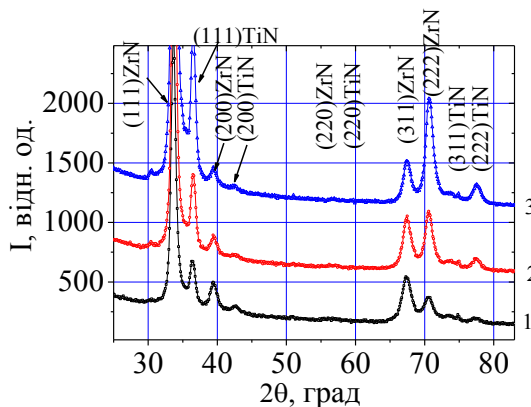


Рис. 10 Ділянки дифракційних спектрів від покриттів TiN/ZrN, отриманих без імпульсного високовольтного впливу з кількістю бішарів 162 ($p_N = 0.4$ Па) при постійному потенціалі U_c : 1 – -70 В; 2 – -140 В; 3 – -200 В

більш сильною радіаційною пошкоджуваністю ZrN шарів через велику масу Zr атомів, що бомбардують поверхню, при зростанні цих шарів. Зменшення мікрое деформації і збільшення середнього розміру кристалітів при найбільшому $U_c = -200$ В можна пов'язати з більшою середньою енергією частинок, що осаджуються, і температурою нагріву поверхні. І перше і друге – дозволяє збільшити поверхневу дифузію і, відповідно, сприяє більш рівномірному заповненню місць, що і визначає збільшення середнього розміру кристалітів. При

Як показали дослідження мікроструктури зламів (рис.9), багатошарове покриття навіть при подачі великого $U_c = -200$ В зберігає хорошу планарність шарів, що осаджуються без явно виражених великих крапельних внутрішніх дефектів (між шарами і всередині шарів). За даними рентгенівської дифрактометрії для всіх режимів, що були використані в роботі, характерно формування двофазного стану з TiN і ZrN фазами з кристалічними решітками структурного типу NaCl. Зміна постійного потенціалу зміщення без імпульсного впливу для багатошарової системи з найменшою товщиною бішару (λ) близько 50 нм і кількістю бішарів (k) 262 також призводить до формування переважної орієнтації кристалітів з віссю $[111]$ і посилення такої текстури, як в TiN, так і в ZrN шарах при збільшенні U_c (рис. 10).

На субструктурному рівні підвищення постійного потенціалу зміщення без імпульсного впливу призводить до зниження мікрое деформації від 0.66% до 0.33% для шарів TiN, від 0.77% до 0.66% для шарів ZrN) і зменшення розміру кристалітів в TiN складовій (від 23 нм до 16 нм) і збільшення розмірів кристалітів в ZrN складовій (від 26 нм до 32 нм).

Причина неоднорідних змін, що спостерігається, може бути пов'язана з

цьому в результаті ущільнення покриття зменшується період решітки, як в ZrN (від 4.2726 Å до 4.2636 Å), так і в TiN шарах (від 4.6142 Å до 4.6063 Å).

При середній величині потенціалу зміщення -140 В, при якому досягаються найменші період решітки, розмір кристалітів і мікродеформації, спостерігається найбільша твердість 43 ГПа. Слід зазначити, що при цьому відношення твердості (H) до модуля пружності (E) дорівнює $H/E = 0.14$. Таке високе значення відповідає високим пружним характеристикам матеріалу і практично не досягне в одношарових покриттях.

Подача високовольтних імпульсів під час осадження, навіть при найменшому $U_c = -30$ В не змінює ні структурного типу покриттів, ні двофазного стану, характерного для TiN і ZrN шарів, що чергуються (рис. 11). Подача високовольтних імпульсів призводить до змін на рівні орієнтації кристалічної структури. Так без подачі високовольтних імпульсів відбувається формування текстури з віссю [111] невисокої досконалості (рис. 11 а, спектр 1). Подача високовольтного потенціалу в імпульсній формі призводить до принципової зміни текстури і формуванню бітекстурного стану з осями [100] і [110], як в TiN, так і ZrN фазах (рис. 11 а, спектр 2). Період решітки під дією U_i зменшується в обох фазах. У ZrN період зменшується від 0.4609 нм до 0.4583 нм, а в TiN від 0.4259 нм до 0.4248 нм. Таке зменшення періоду решітки до табличних значень можна зв'язати з приближенням компонентного складу до стехіометрії Me-N та релаксацією крапкових дефектів

На субструктурному рівні подача імпульсного потенціалу призводить до невеликого зростання мікродеформації від 0.48 % до 0.53 % і зменшення середнього розміру кристалітів від 21.7 нм до 20.3 нм. Твердість багат шарового покриття TiN/ZrN дорівнює 34 ГПа.

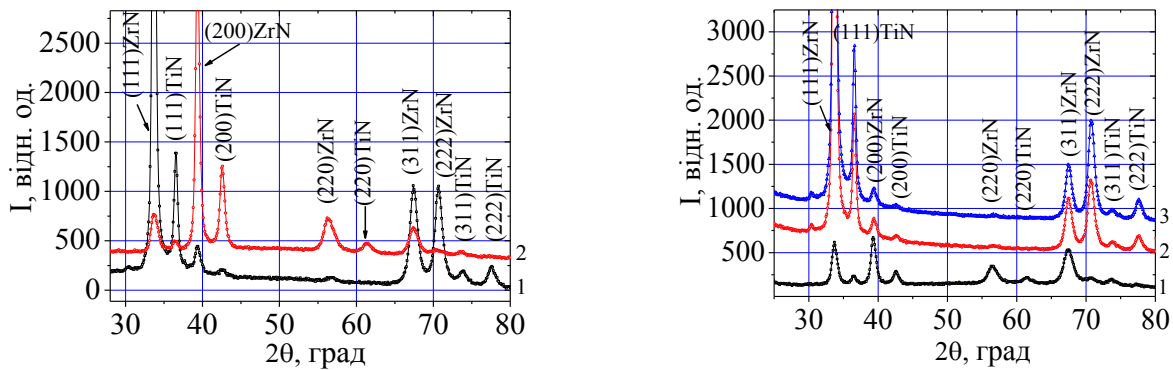
Подача імпульсного високовольтного потенціалу зміщення з амплітудою -2000 В призводить до змін, як на структурному, так і на субструктурному рівнях (рис. 11 б). З рисунка видно, що в разі подачі високовольтного імпульсного потенціалу при осадженні та відносно невисокому $U_c = -70$ В немає явно вираженої текстури. При малому потенціалі $U_c = -70$ В в обох типах шарів спостерігається переважна орієнтація кристалітів з віссю [110]. Підвищення постійного потенціалу призводить до розвитку – текстури з віссю [111], характерної для покриттів без імпульсного впливу.

На субструктурному рівні в цьому випадку відбувається характерне і для зразків одержаних без U_i – зменшення мікродеформації від 0.69 % до 0.25 % і збільшення середнього розміру кристалітів при підвищенні U_c від 14 нм до 300 нм. Це є свідченням того, що подача відносно великого постійного негативного потенціалу зміщення є визначальною на субструктурному рівні, а істотний вплив імпульсного потенціалу помітний при порівняно невисокому $U_c < 100$ В.

Період решітки для TiN складової змінюється аналогічно, як для режимів без U_i (від 4.2659 Å до 4.2568 Å) – зменшується зі збільшенням U_c . У той же час, для складової ZrN зміна періоду не монотонна в порівнянні з аналогічним параметром для покриттів, отриманих в безімпульсному режимі – спочатку збільшується від 4.6036 Å до 4.6063 Å, а потім зменшується до початкового значення.

Наступним етапом дослідження було визначення впливу кількості бішарів (k) в багат шарових нанопокриттях TiN/ZrN. При використанні великих негативних

потенціалів зміщення $U_c = (-100 \dots -300)$ В, товщина шарів є критичним параметром працездатності покриття. В рамках даної роботи розглянуто вплив постійних потенціалів зміщення величиною -200 В і -140 В на фазовий склад, структуру і механічні властивості (твердість) з урахуванням різної кількості бішарів (k) (кількість бішарів $k = n/2$, де n – число шарів).



1 – без U_i ; *2* – при подачі $U_i = 1200$ В ($\tau = 7$ мкс)

U_c : *1* – -70 В; *2* – -140 В; *3* – -200 В

a

б

Рис. 11 Ділянки дифракційних спектрів від покриттів TiN/ZrN: *a* – $U_c = -30$ В, $p_N = 0.4$ Па, $k = 134$; *б* – $p_N = 0.4$ Па, $k = 162$ $U_i = -2000$ В ($\tau = 7$ мкс)

На рисунку 12 представлені ділянки дифракційних спектрів від багатошарових покриттів з різною кількістю бішарів (шар TiN і шар ZrN). Відзначимо, появу переважної орієнтації кристалітів обох фаз (тобто в обох шарах) з віссю текстури [111] при всіх значеннях k . Однак рівень досконалості цієї текстури для різної кількості бішарів відрізняється. З рис. 12 видно, що найбільший рівень досконалості властива другому типу покриттів з сумарною товщиною бішару (λ) близько 100 нм (спектр 2, на рис. 12). Для близьких по товщині покриттів (~ 13 - 15 мкм) зменшення кількості бішарів, і збільшення при цьому числа шарів призводить до зниження рівня досконалості текстури. При цьому найменший рівень досконалості спостерігається при найбільшій товщині бішару (λ), що відповідає спектру 5 на рис. 12. Такий вид зміни можна пояснити відмінностями на атомарному рівні міжплощинних відстаней (і відповідно періодів решітки) між ZrN і TiN. Тому, напруження, що розвиваються в них при зростанні покриття, підвищуючись зі збільшенням товщини шару, призводять до деформації на границі розділу і втрати досконалості такої структури.

Аналіз субструктурних характеристик показав, що зі збільшенням товщини бішару відбувається зменшення середнього розміру кристалітів від 500 нм до 40 нм для шарів ZrN та від 300 нм до 19 нм для шарів TiN, а мікродеформація змінюється немонотонно. Видно, що в ZrN шарах зі збільшенням числа таких шарів в багатошаровому покритті (що супроводжується зменшенням їх k) $\langle \epsilon \rangle$ зростає від 0.41 % до 0.62 % в той час, як в TiN шарах спостерігається її падіння від 0.41 % до 0.33 %).

Розмір кристалітів при найбільшій кількості шарів за своїми значеннями близький до розрахункових розмірів товщини шару для кожного з нітридів. У той

же час при меншій кількості бішарів розрахункове значення товщини шару перевищує розміри кристалітів, що можна пов'язати з їх дробленням через великі макронапруження в товстих шарах. За результатами визначення періоду кристалічної решітки фаз TiN та ZrN в шарах від кількості бішарів (k) при $U_c = -200$ В, $p_N = 0.4$ Па встановлено, що найменше значення періоду кристалічної решітки $a_{0TiN} = 4.2479$ Å, $a_{0ZrN} = 4.593$ Å, спостерігається при $k = 67$ і товщині бішару $\lambda = 0.2$ мкм. Максимальне значення a_0 досягається при $k = 267$ і становить $a_{0TiN} = 4.2636$ Å, $a_{0ZrN} = 4.6063$ Å. Найбільшою мірою відбувається зміна періоду решітки в шарі нітриду титану, що може бути пов'язано з відносно малою масою атомів титану в порівнянні з цирконієм, що робить її більш схильною до радіаційних пошкоджень.

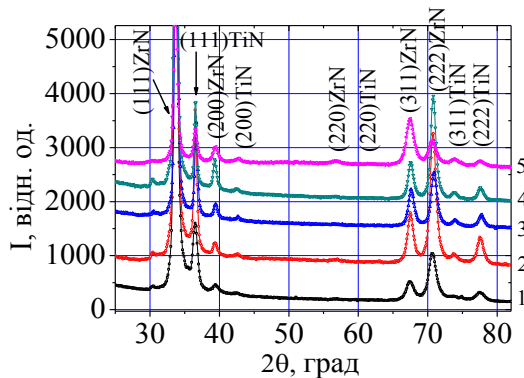


Рис. 12 Ділянки дифракційних спектрів від покриттів TiN/ZrN, отриманих при постійному $U_c = -200$ В, $p_N = 0.4$ Па, з різною кількістю бішарів (k): 1 – 267 бішарів; 2 – 180 бішарів; 3 – 67 бішарів; 4 – 18 бішарів; 5 – 12 бішарів

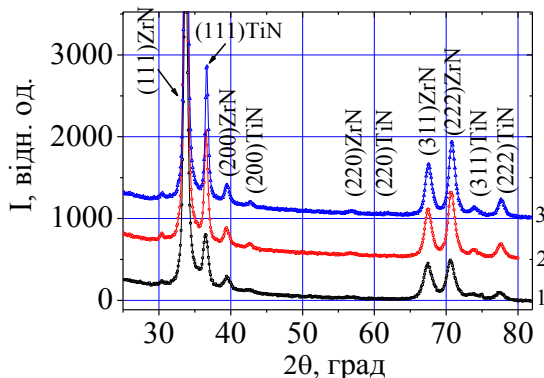


Рис. 13 Ділянки дифракційних спектрів від покриттів TiN/ZrN, отриманих при постійному $U_c = -140$ В, $p_N = 0.4$ Па з різною кількістю бішарів (k): 1 – 267 бішарів; 2 – 134 бішари; 3 – 67 бішарів

При використанні меншого потенціалу зміщення величиною -140 В встановлено, що збільшення кількості бішарів k (тобто зменшення товщини бішару λ), приводить до зменшення ступеня досконалості текстури з віссю $[111]$ (рис. 13).

Аналіз субструктурних характеристик показує, що як і у випадку $U_c = -200$ В зменшення числа шарів (n) при одночасному збільшенні їх товщини призводить до більшої величини кристалітів ($40 \dots 120$) нм і мікрдеформації ($0.56 \dots 0.62$) % в шарах ZrN. При цьому в шарах TiN значне зменшення розміру кристалітів від 52 нм до 32 нм сприяє зниженню мікрдеформації від 0.35 % до 0.31 %.

Необхідно відзначити аналогічне явище, для багатошарових покриттів TiN/ZrN, отриманих як при $U_c = -200$ В, так і при $U_c = -140$ В при тиску $p_N = 0.4$ Па. Тобто, спостерігається збільшення періоду кристалічної решітки зі збільшенням кількості бішарів k (зі зменшенням товщини складових шарів λ), при чому ефект більш виражений в шарах TiN. Найбільш імовірною причиною цього є вплив компонентного складу перехідних зон що формуються на початкових стадіях осадження кожного з шару TiN/ZrN багатошарового покриття.

Якщо зіставити отримані дані з результатами вимірювання твердості та модуля пружності, то встановлено, що зі збільшенням кількості бішарів (k) спостерігається збільшення твердості до 37 ГПа.

Модуль пружності змінюється немонотонно, зростаючи від 276 ГПа до 301 ГПа на початковому етапі збільшення кількості бішарів від 12 до 67. При більшій кількості шарів зниження величини модуля пружності, швидше за все, обумовлено значним збільшенням в цьому випадку кількості нерівноважних міжфазних границь.

Результати визначення мікротвердості показали, що при $U_c = -140$ В (як і для розглянутого вище $U_c = -200$ В) збільшення числа шарів приводить до зростання твердості до 45 ГПа. Однак E зростає зі збільшенням k від 302 ГПа до 311 ГПа, на відміну від цієї характеристики для покриттів, отриманих при більшому $U_c = -200$ В. У разі використання $U_i = -2000$ В значення твердості може досягати 44 ГПа, тобто високовольтна стимуляція позитивно впливає на механічні властивості багат шарових покриттів TiN/ZrN.

Такий характер зміни твердості при різній U_c можна пояснити різним рівнем радіаційного впливу на процеси перемішування на міжфазних границях при осадженні кожного з шарів. Дійсно, якщо вважати, що при збільшенні середньої енергії з підвищенням U_c підвищується і щільність дефектів на міжфазній границі шару, то це сприяє перемішуванню і утворення твердого розчину в міжшаровій області товщиною до 2 нм (за результатами моделювання). Тому збільшення k приводить до збільшення кількості таких міжшарових областей, які в свою чергу підвищують твердість та модуль пружності.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішене наукове завдання, яке полягало в отриманні наноструктурних та високоміцних вакуумно-дугових нітридних покриттів TiN, ZrN та багат шарових TiN/ZrN, а також у встановленні фізичної суті впливу параметрів осадження на структуроутворення цих покриттів.

Основними науковими та практичними результатами є такі:

1. Встановлено, що при енергетичній дії постійного та імпульсного потенціалів процеси фазоутворення, наведення радіаційних пошкоджень та їх релаксація відбувається за своїми інтервалами часу та певними глибинами в залежності від параметрів осадження.
2. Показано, що максимальні рівні твердості з допустимими макронапруженнями виконуються при умовах, коли процеси накопичування дефектів, обумовлені тиском азотної атмосфери та постійним потенціалом співставленні з процесами релаксації, внаслідок дії імпульсного потенціалу.
3. Виявлено, що при осадженні монопокриттів TiN при релаксації формуються підшари, які мають свою кристалографічну текстуру, мікрODEформацію, розмір кристалітів і головне – низький рівень макронапружень. Це обумовлено перебудовою кристалічної решітки завдяки дії імпульсного потенціалу.
4. Показано, що твердість нітридних покриттів обумовлено типом аксіальної текстури, параметрами субструктури, а також макронапруженнями. Максимум твердості формується при величині імпульсного впливу $-850 \dots -1000$ В.
5. Побудована узагальнена діаграма осі аксіальної текстури для покриттів TiN та ZrN, що відображає залежність осі текстури від величини амплітуди та часу дії

імпульсного потенціалу, яка дозволяє спрогнозувати тип текстури в залежності від умов осадження, що впливають на властивості покриття.

6. За результатами моделювання для багатошарових покриттів встановлено, що з ростом енергії імпульсів збільшується глибина проникнення іонів, змінюється розподіл вакансій по глибині шару. Показано, що міжфазна границя між шарами зберігається, хоча максимальна глибина проникнення іонів при 2000 В становить 63 Å для Zr та 52 Å для Ti.

7. Виявлено, що зменшення міжфазного інтервалу, тобто збільшення щільності міжфазних границь в багатошарових композитах приводить до зростання твердості до 45 ГПа, що відповідає максимальній твердості в монопокриттях TiN, але при меншому рівні макронапружень. Це спостерігається при $U_c = -140$ В, $p_N = 0.4$ Па.

8. Показано, що при комплексному використанні великого постійного та імпульсного потенціалів зміщення, як на поверхні та і у самому покритті відсутня краплинна фаза, це характерно для всіх типів покриттів.

СПИСОК ПУБЛІКЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці у наукових фахових виданнях України:

1. Соболев О. В., Андреев А. А., Григорьев С. Н., Волосова М. А., Столбовой В. А., Фильчиков В. Е., **Киданова Н. В.**, Антоненкова Г. В., Черкасова Н. Ю. Влияние постоянного отрицательного потенциала смещения на структуру, субструктуру и напряжённо-деформированное состояние TiN-покрытий. *Металлофиз. новейшие технол.* 2013. Т. 35, № 7. С. 943–951. (Особистий внесок здобувача: брала участь у виборі матеріалів катодів, які наносились на підкладки, обробці даних рентгеноструктурного аналізу, плануванні експериментів і обговоренні їх результатів).

Наукові праці у наукових фахових виданнях України, що входять до міжнародної наукометричної бази Scopus:

2. Sobol' O. V., Andreev A. A., Stolbovoy V. A., Gorban V. F., **Pinchuk N. V.**, Meylekhov A. A. Using a bias potential in a constant and pulse modes for structural engineering vacuum arc nanocrystalline coatings of zirconium nitride. *Journal of Nano- and Electronic Physics.* 2014. Vol. 6, Iss. 4. Art. numb. 04013. (Scopus). (Особистий внесок здобувача: приймала участь у виборі граничних технологічних параметрів осадження покриттів нітриду цирконію; приймала участь в аналізі морфології покриттів за результатами оптичної мікроскопії).
3. Sobol' O. V., Andreev A. A., Gorban V. F., Stolbovoy V. A., **Pinchuk N. V.**, Meylekhov A. A. Influence of the thickness of the bilayer TiN/ZrN on structure and properties of the multilayer coating obtained by vacuum-arc evaporation. *Problems of Atomic Science and Technology.* 2015. Vol. 96, Iss. 2. P. 124–129. (Scopus). (Особистий внесок здобувача: приймала участь у виборі параметрів вакуумно-дугового процесу нанесення багатошарових, проведення рентгеноструктурних досліджень, обробка та трактовка отриманих результатів).

4. **Pinchuk N. V.**, Sobol' O. V., Subbotina V. V., Zelenskaya G. I. Influence of the bias potential applied in the process of deposition in constant and pulsed form on the structure, substructure, stress-strain state and hardness of TiN vacuum-arc coatings. *Functional Materials*. 2020. Vol. 27, Iss. 3. P. 595–604. (Scopus). (*Особистий внесок здобувача: визначено граничні параметри вакуумно-дугового процесу осадження нітридних покриттів. Проведені рентгеноструктурні дослідження, аналіз отриманих результатів*).

Наукові праці у зарубіжних наукових спеціалізованих виданнях, що входять до міжнародної наукометричної бази Scopus:

5. Andreev A. A., Sobol' O. V., Serdyuk I. V., **Pinchuk N. V.**, Metel A. A., Fedorov S. V., Cherkasova N. Y. Regularities of the influence of the structural state of vacuum-arc-deposited TiN coatings on their resistance to abrasion. *Journal of Friction and Wear*. 2014. Vol. 35, Iss. 6. P. 497–500. (*Особистий внесок здобувача: аналіз результатів зносу поверхні різця Р6М5 з покриттям та без нього. За результатами рентгеноструктурного аналізу визначені субструктурні характеристики, приймала участь в обговоренні результатів, написання статті*).

Наукові праці апробаційного характеру (тези доповідей на наукових конференціях) за темою дисертації:

6. **Кіданова Н. В.**, Фільчиков В. Є., Соболев О. В. Фазовий склад, структура і напружений стан вакуумно-дугових покриттів TiN, отриманих під впливом високовольтних імпульсів // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XX Міжнар. наук.-практ. конф., 15–17 травня 2012 р. : тези доп. Харків, 2012. С. 20.
7. Андреев А. А., Соболев О. В., Столбовой В. А., **Кіданова Н. В.** Закономерности формирования фазово-структурного состояния TiN-MoN многослойных вакуумно-дуговых покрытий // Материаловедение тугоплавких соединений : труды III-й международной Самсоновской конф., 23–25 мая 2012 г. : тез. докл. Киев, 2012. С. 156.
8. **Пинчук Н. В.**, Фільчиков В. Є., Соболев О. В., Осипенко Ю. Л. Субструктурні характеристики вакуумно-дугових покриттів TiN, отриманих при різному тиску азоту в робочій камері // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XXI Міжнар. наук.-практ. конф., 29–31 травня 2013 р. : тези доп. Харків, 2013. С. 45.
9. Мейлехов А. А., Соболев О. В., Андреев А. А., Столбовой В. А., **Пинчук Н. В.** Моделирование процесса ионно-плазменной имплантации под влиянием высоковольтного импульсного потенциала при формировании структуры вакуумно-дуговых покрытий нитрида титана // Актуальные проблемы прочности : материалы 55-й Международной конференции, 9–13 июня 2014 г. Харьков, 2014. С. 93.
10. Андреев А. А., Соболев О. В., Столбовой В. А., **Пинчук Н. В.**, Мейлехов А. А. Влияние рабочего давления азотной атмосферы, постоянного и высоковольтного импульсного потенциалов на структуру и свойства

- вакуумно-дугових покриттів ZrN // Наноструктурні матеріали–2014: Беларусь–Россия–Україна «НАНО–2014» : IV Міжнародна науч. конф. 7–10 жовтня 2014 г. : тез. докл. Мінськ, 2014. С. 173.
11. Sobol' O. V., Andreev A. A., Gorban' V. F., Meylekhov A. A., **Pinchuk N. V.**, Stolbovoy V. A. Effect of pressure working environment and high pulse stimulation on the structure, substructure and mechanical characteristics of vacuum-arc ZrN coatings // The international summer school nanotechnology: from fundamental research to innovations and International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO–2014): 23–30 August 2014, Yaremche–Lviv, 2014. P. 279.
 12. Соболев О. В., **Пінчук Н. В.** Вплив технологічних параметрів при осадженні на структуру та субструктурні характеристики вакуумно-дугових покриттів ZrN // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XXII Міжнар. наук.-практ. конф., 21–23 травня 2014 р. : тези доп. Харків, 2014. С. 44.
 13. Соболев О. В., **Пінчук Н. В.**, Постельник А. А., Дума Е. А., Мейлехов А. А. Структура, субструктура и физико-механические свойства многослойных покрытий системы TiN/ZrN, полученных методом вакуумно-дугового испарения // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XXIII Міжнар. наук.-практ. конф., 20–22 травня 2015 р. : тези доп. Харків, 2015. С. 352.
 14. **Пінчук Н. В.**, Соболев О. В. Компьютерное моделирование импульсной стимуляции на структуру и свойства вакуумнодуговых покрытий TiN // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XXVII Міжнар. наук.-практ. конф., 15–17 травня 2019 р. : тези доп. Харків, 2019. С. 313.
 15. **Pinchuk N.**, Sobol' O. Simulation of the influence of high-voltage pulsed potential supplied during the deposition on the structure and properties of the vacuum-arc nitride coatings // Advances in design, simulation and manufacturing II : proceedings of the 2nd international conference on design, simulation, manufacturing: the innovation exchange (DSMIE-2019), 11–14 June 2019. Lutsk, 2019. P. 447–455. (Scopus).
 16. **Пінчук Н. В.**, Соболев О. В. Вплив подачі високовольтного потенціалу в імпульсній формі на структуру та властивості вакуумно-дугових покриттів TiN // Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XXVIII Міжнар. наук.-практ. конф., 13–15 травня 2020 р. : тези доп. Харків, 2020. С. 294.
 17. **Пінчук Н. В.**, Соболев О. В. Особливості формування вакуумно-дугових покриттів TiN в залежності від постійного потенціалу зміщення та температури підкладки // Наукові підсумки 2020 року : IX Наукова конференція, 29 грудня 2020 р. Харків, 2020. С. 17.
 18. **Pinchuk N.**, Sobol' O. Effects of high-voltage potential bias in pulsed form on the structure and mechanical characteristics of multilayer and multielement coatings obtained by vacuum arc evaporation // Grabchenko's international conference :

Advanced manufacturing processes (InterPartner–2019), 10–13 September 2019. Odessa, 2020. P. 451–460. (Scopus).

Наукові праці, які додатково відображають наукові результати дисертації:

19. Соболев О. В., Андреев А. А., Столбовий В. А., Киданова Н. В., Храмова Т. І., Фільчиков В. Є. Вплив високовольтної імпульсної дії на структуру, напружений стан і твердість вакуумно-плазмових TiN-покривів. *Енергосбереження, енергетика, енергоаудит*. 2012. № 8. С. 50–58. (Особистий внесок здобувача: визначення граничних параметрів високовольтної імпульсної дії під час нанесення, співставлення субструктурних характеристик з механічними властивостями).
20. Соболев О. В., Андреев А. А., Григорьев С. Н., Волосова М. А., Столбовой В. А., Фільчиков В. Е., Киданова Н. В., Антоненкова Г. В. Повышение функциональных свойств вакуумно-дуговых TiN-покрытий посредством высоковольтного импульсного воздействия или введения нанометровых пластичных титановых слоев. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2012. № 12. С. 24–30. (Особистий внесок здобувача: приймала участь в обговоренні технологічних параметрів осадження вакуумно-дугових нітридних покривів, обробка результатів рентгеноструктурних досліджень, обговорення результатів визначення твердості, написання статті).
21. Соболев О. В., Андреев А. О., Сердюк І. В., Горбань В. Ф., Пинчук Н. В., Мейлехов А. О., Дума Є. О., Бабец Д. М. Вплив тиску робочої атмосфери на формування вакуумно-дугових покривів ZrN та (Zr-Ti-Ta-Hf-V-Nb)N. *Вісник НТУ «ХП»*. 2014. Т. 60 (1102). С. 9–14. (Особистий внесок здобувача: обробка результатів рентгеноструктурного дослідження, аналіз впливу тиску на особливості формування нітридних покривів ZrN та (Zr-Ti-Ta-Hf-V-Nb)N, узагальнення результатів, написання статті).
22. Соболев О. В., Пинчук Н. В., Андреев А. А. Влияние высоковольтного импульсного потенциала, подаваемого на подложку, на фазовый состав и структуру вакуумно-дуговых покрытий TiN. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2015. Т. 7 (2). Р. 02042. (Scopus). (Особистий внесок здобувача: проведено дослідження закономірностей текстуроутворення у вакуумно-дугових покривах TiN, під дією додаткового імпульсного впливу, аналіз результатів рентгеноструктурного дослідження. Авторкою було побудовано залежність типу аксіальної текстури від амплітуди імпульсного потенціалу зміщення та частки дії цього впливу).
23. Соболев О. В., Андреев А. А., Горбань В. Ф., Столбовой В. А., Пинчук Н. В., Мейлехов А. А. Структурная инженерия многослойной системы TiN/CrN, полученной вакуумно-дуговым испарением. *Журнал нано- та електронної фізики*. 2015. Т. 7 (1). Р. 01034-1–01034-6. (Scopus). (Особистий внесок здобувача: проведення рентгеноструктурних досліджень, обробка отриманих результатів, визначення періоду решітки).

24. Sobol O. V., **Pinchuk N. V.**, Meylekhov A. A., Subbotina V. V., Osman Dur, Stolbovoy V. A., Kovteba D. V. Structural engineering of multi-period (TiMo)N/ZrN vacuum arc coatings. *Functional Materials*. 2020. Vol. 27, Iss. 4. P. 736–743. (Scopus). (*Особистий внесок здобувача: встановлення закономірностей формування багат шарових покриттів, вибір легуючого елемента для введення в багат шарову систему, аналіз отриманих результатів, підготовка статті до друку*).

АНОТАЦІЯ

Пінчук Н. В. Вплив потенціалу зміщення в імпульсній та постійній формах на структуру та властивості нітридних покриттів. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 — фізика твердого тіла. — Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України; Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України. — Харків, 2021.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню наукового завдання, яке полягає в отриманні наноструктурних та високоміцних вакуумно-дугових нітридних покриттів TiN, ZrN та багат шарових TiN/ZrN, а також встановлення фізичної суті впливу параметрів осадження на структуроутворення та функціональні властивості цих покриттів.

В дисертаційній роботі запропоновані фізичні механізми при формуванні нової фази (TiN, ZrN), коли відбуваються радіаційне пошкодження і одночасно процес релаксації невідповідностей, які реалізуються під дією теплових потоків. Показано, що в багатпараметричній задачі максимум властивостей відповідає зіставленості процесів накопичуванню пошкоджень та їх релаксації, які відповідають значенню постійного потенціалу -200 В, імпульсного потенціалу (-850...-1000) В та тривалості імпульсних потенціалів (τ) 7 – 10 мкс. Встановлено, що особливо текстурний стан та дефекти впливають на механічні властивості покриттів. Проведено моделювання глибини проникнення та кількості вакансій при всіх каскадних пошкодженнях (глибина проникнення іонів Zr більша ($h = 63 \text{ \AA}$), ніж у іонів Ti ($h = 52 \text{ \AA}$), що пов'язане з атомарними розмірами та масою цих двох елементів). Вперше показано, що за рахунок створення радіаційних пошкоджень і їх релаксації спостерігається не тільки оптимум твердості, але і зносостійкості.

Ключові слова: вакуумно-дугове покриття, потенціал зміщення, субструктура, макродеформація, текстура, твердість, моделювання.

ABSTRACT

Pinchuk N. V. The influence of bias potential in pulsed and constant forms on the structure and properties of nitride coatings. — Qualification scientific work is as a manuscript.

Thesis for a Candidate Degree in Physical and Mathematical Sciences: Speciality 01.04.07 — Physics of Solids. — National Technical University «Kharkiv Polytechnic

Institute», of the Ministry of Education and Science of Ukraine; V. N. Karazin Kharkiv National University, of the Ministry of Education and Science of Ukraine. — Kharkiv, 2021.

The Thesis was devoted to solving a scientific problem, which is to obtain nanostructured and high-strength vacuum-arc nitride coatings TiN, ZrN and multilayer TiN/ZrN, as well as to establish the physical essence of the influence of deposition parameters on the structure and functional properties of these coatings. This problem is solved by using the available in the world scientific literature theoretical ideas and experimental results in the following scientific areas: the theory and practice of obtaining vacuum-arc coatings; theoretical and experimental results on the problem of improving the functional properties of coatings; regularities of formation of structure and properties of vacuum-arc nitride coatings.

One of the areas of this work is "structural engineering". The study of the contribution of inhomogeneous internal structure and substructure allows more accurate assessment and variation of material properties, and understanding the patterns and mechanisms of formation contributes to the modeling and creation of new materials with specified characteristics. In this regard, it is important to study the features and patterns of formation of vacuum-arc nitride coatings.

The regularities of the formation of the structure and strength characteristics of TiN, ZrN and TiN/ZrN by changing the deposition parameters, which contribute to the formation of nanometer-sized crystallites and reduce microdeformation, and as a result of increasing functional properties. It was found that the pulse potential of the displacement helps to reduce macrodeformation, but no increase in L is observed due to the unique technology of ion bombardment in pulsed form, when there is a competitive effect of both radiation damage and relaxation processes. A generalized diagram of the axial texture axis is constructed, which shows the dependence of the texture axis on the magnitude of the potential amplitude under high-voltage pulse action and the fraction of the time of action of this influence in the deposition process for TiN and ZrN coatings, which allows you to predict the type of texture depending on the deposition conditions, which in turn affects the properties of the deposited coating. The use of only a constant potential promotes the formation of coatings with texture [111], the supply of impulse potential snakes the features of structure formation and leads to the formation of grains of crystallites with texture [110]. It is established that the highest hardness of 45 GPa is achieved during the formation of the bitexture state at the deposition regime $U_i = -850$ V, $p_N = 0.26$ Pa. It is shown that after modeling the deposition of zirconium nitride and titanium nitride coatings, the depth of penetration of zirconium ions is greater than that of titanium ions.

According to the results of research in the dissertation it is established that under the energy action of constant and pulse potentials the processes of phase formation, induction of radiation damage and their relaxation occur at their time intervals and certain depths depending on the deposition parameters. It was found that during the deposition of even TiN and ZrN monocoatings, their sublayers are formed, which have their own crystallographic texture, level of macro- and microdeformation, ie, substructure, which, of course, affects the functional properties of the coatings.

Keywords: vacuum-arc coating, bias potential, substructure, macrostrain, texture, hardness, modeling.

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 0.9. Тир. 100 прим. Зам. № 288-21.
Підписано до друку 09.04.2021. Папір офсетний.

Надруковано з макету замовника у ФОП Бровін О.В.
61022, м. Харків, вул. Трінклера, 2, корп.1, к.19. Т. (066) 822-71-30
Свідоцтво про внесення суб'єкта до Державного реєстру
видавців та виготовників видавничої продукції серія ДК 3587 від 23.09.09 р.

СТИЛЬ·[®]
·ИЗДАТ
ТИПОГРАФИЯ
www.stil-izdat.com