

**«Багатоперіодні покриття»**  
(шифр)

**«СТРУКТУРНА ІНЖЕНЕРІЯ БАГАТОПЕРІОДНИХ НАНОСТРУКТУРНИХ  
КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ НІТРИДІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ»**

**Галузь: Матеріалознавство**

2019/2020

## АНОТАЦІЯ

В науковій роботі під шифром «Багатоперіодні покриття» об'єктом дослідження є зразки отриманні вакуумно-дуговим методом.

В даній роботі описано технології отримання багатоперіодних наноструктурних композитів на основі нітридів перехідних металів. Визначені основні чинники, що впливають на фазовий склад, структуру та механічні властивості.

Для вивчення структурного стану та механічних властивостей застосовані найпрогресивніші методи дослідження: рентгенодифракційний аналіз та випробування на міцність методом наноіндентування.

Наукова робота складає : 28 с., 18 рис ., 2 формули, 5 таблиць, 13 джерел інформації.

Ключові слова: БАГАТОПЕРІОДНІ ПОКРИТТЯ; ВАКУУМНО-ДУГОВИЙ МЕТОД; PVD; КАТОДНА ПЛЯМА; ІОННЕ БОМБАРДУВАННЯ; НАНОСТРУКТУРА; ДИФРАКЦІЙНИЙ СПЕКТР.

## ЗМІСТ

ВСТУП	3
1 Аналітичний огляд джерел інформації	4
1.1 Вакуумно - дуговий метод отримання наноструктурних покриттів	4
1.2 Багатошарові покриття з наноструктурою	7
2 Методика дослідження покриттів	9
2.1 Методика отримання покриттів	9
2.2 Рентгенодифракційний метод дослідження зразків	11
2.3 Випробування на міцність методом наноіндентування	12
3 Результати досліджень та їх обговорення	15
3.1 Морфологія поверхні та їх перетинів багатоперіодних покриттів Cu/ZrN	15
3.2 Аналіз субструктурних характеристик	20
ВИСНОВКИ	26
СПИСОК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ	27

## ВСТУП

Рівень сучасного виробництва висуває нові вимоги до підвищення ресурсу та надійності роботи деталей машин, інструментів та вузлів конструкцій. Тому на сьогодні роботи з пошуку нових шляхів покращення цих характеристик є актуальними.

Найбільш універсальним і екологічним є метод фізичного осадження покриттів у вакуумі – PVD (physical vapor deposition), а саме – вакуумно-дуговий метод. Широкий діапазон властивостей вакуумно-дугових покриттів дозволяє застосовувати їх в промисловості, в машинобудуванні. Найбільшого поширення набули зносостійкі покриття, що збільшують термін служби інструментів і деталей машин. Модифікування поверхні виробу нанесенням багатоперіодних покриттів є одним з найбільш перспективних методів удосконалення властивостей сталей та твердих сплавів. Крім того, покриттям, що складаються з декількох шарів, притаманні високі властивості відповідних окремих складових.

Новітні методи дослідження структурного стану, вимірювання мікротвердості та нанотвердості методом наноіндентування дозволяють проводити дослідження зразків не пошкоджуючи його поверхню.

Багатошарові покриття на основі нітридів перехідних металів демонструють більш високі показники твердості, а також інші фізико-механічні властивості порівняно з моноперіодними покриттями завдяки зміні товщини шарів із нітридів перехідних металів.

Таким чином, безумовний інтерес має визначення взаємозв'язків між фазовим, хімічним складом покриття, його структурою, мікротвердістю, адгезією покриття з матеріалом основи і зносостійкістю.

## 1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

### **1.1 Вакуумно - дуговий метод отримання наноструктурних покриттів**

Вакуумно дуговий метод характеризується наявністю потоків високоіонізованої плазми, матеріалу який випаровується [1]. При подачі на підкладку високого негативного потенціалу відбувається очищення і активація (шляхом розпилення) її поверхні іонами матеріалу, який випаровується, а також дифузія атомів покриття в підкладку. При подальшому нанесенні покриття спостерігається взаємна дифузія атомів матеріалу підкладки в покриття, і навпаки, а на кордоні утворюється дифузійний шар товщиною 1,5...2,5 мкм. Це забезпечує адгезію покриттів до підкладки значно вищу, ніж при інших PVD-методах нанесення. При напуску в вакуумну камеру реакційних газів утворюються відповідні сполуки з металами, що володіють високими фізико-механічними характеристиками.

Вакуумно-дуговий метод відрізняється від інших PVD-методів високим ступенем іонізації частинок, які випаровуються, а також їх початковою енергією, яка в кілька разів вище, ніж, наприклад, при магнетронному методі. Оскільки прискорені іони гальмуються в поверхневому шарі покриття товщиною в кілька нанометрів, температура цього шару може істотно відрізнятися від загальної температури підкладки. Зростання кристалітів в покритті супроводжується виділенням другої фази, що складається із з'єднань домішкових елементів.

При досягненні певної кількості і концентрації другої фази вона стрибкоподібно виділяється на поверхні покриття, частково або повністю перериваючи зростання зерен першої (основної) фази. Періоди і товщина міжшарових меж визначаються кількістю і складом домішкових елементів, а також енергією іонів і щільністю струму на підкладці. Наприклад, покриття TiN, осадженні шляхом вакуумно-дугового випаровування титанового сплаву VT1-0, що містить відносно невелику кількість домішок, мають багатошаро-

ву структуру (з періодом 10 ... 30 нм) [2,3]. Такого роду багатошарові структури спостерігаються і при осадженні металевих покриттів, наприклад, при осадженні покриттів з нержавіючої сталі. При випробуваннях на тертя знос твердих вакуумно-дугових покриттів відбувається пошарово, ерозійний знос також проявляє їх багатошарову структуру [4]. Важливою особливістю вакуумно-дугового методу є наявність в плазмових потоках крапель матеріалу, який випаровується розмірами 0,1...40 мкм, причому їх кількість збільшується зі зменшенням розмірів (рис.1.3). Вони впливають на рівномірність структури покриттів, вводячи в неї додаткові викривлення, границі, пори. Краплі зменшують зносостійкість покриттів, особливо опір ерозії і корозії.

При вакуумно-дуговому розряді з холодним катодом струм дуги на катоді стягується в окремі точки, звані катодними плямами [5].

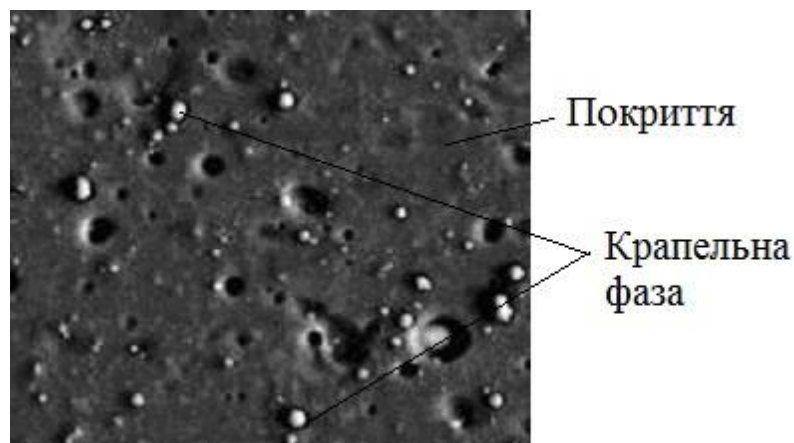


Рисунок 1.1 – Поверхня нітридного покриття з крапельною фазою

Зазвичай при осадженні покриттів на підкладку подають негативний потенціал, в результаті чого осаджуєме покриття піддається бомбардуванню іонами інертного газу і розпорошеної речовини. При цьому іонне бомбардування осаджуваного покриття призводить до створення в ньому стискаючих напружень, наслідком чого є стовбчаста структура зерен.

За допомогою іонного бомбардування можна забезпечити істотне зменшення розмірів зерен. Кінетична енергія бомбардуючих іонів перетворюється в теплову в нанолокальних обсягах, які потім охолоджуються з вкрай ви-

сокими швидкостями - близько  $10^{14}$  К/с [6]. Іонне бомбардування в процесі осадження також збільшує щільність центрів зародкоутворення, рухливість атомів, зменшує кількість вакансій і пор, вводить теплову енергію безпосередньо в поверхневу зону, стимулюючи протікання реакцій і дифузійних процесів. Для кожної температури і типу з'єднання існує певний інтервал енергій осаджуваних частинок, в якому взаємо конкуруючі процеси зародження, поверхневої рухливості і анігіляції радіаційних дефектів призводять до найбільш досконалої структури. Зокрема, іонне бомбардування призводить до зменшення розмірів зерен, сприяє формуванню нанокристалічних плівок. Регулюючи енергію і щільність потоку бомбардуючих іонів, можна управляти розмірами зерен і кристалітів в них.

Спочатку очищення підкладки іонним бомбардуванням на її поверхні зазвичай з'являються катодні плями внаслідок виникнення мікродугових розрядів між підкладкою і корпусом камери.

Катодні плями цих розрядів мають ту ж природу, що і катодні плями на катоді дугового випарника, і, залишаючи ерозійний слід, призводять до пошкодження поверхні підкладки. Їх ініціюють джерела локальних газовиділень (ворсинки, залишки промивних рідин або мастила та ін.), діелектричні плівки, оксиди, крупинки шаржовані абразивного матеріалу і інші джерела неконтрольованого забруднення поверхні підкладки. Виникненню катодних плям сприяє збільшення щільності плазми безпосередньо у підкладки.

Після очищення іонним бомбардуванням і одночасного прогріву підкладки до необхідної температури (зазвичай протягом декількох хвилин) негативний потенціал на підкладці знижують до значень, оптимальних для кожного виду покриттів, і здійснюють їх осадження. Для чистих металів це зазвичай кілька десятків вольт (20 -50)В, для з'єднань - до 250 В і більше. Це забезпечує бомбардування конденсату іонами металу, який осаджують. У покритті при бомбардуванні під час росту власними частинками з енергіями більше 10 еВ формуються напруги стиснення. При деформації стиснення в площині плівки в напрямку росту розвиваються напруги розтягнення, що

призводять до орієнтованого зростання в цьому напрямку кристалітів з найбільшим періодом решітки. Частинки, що бомбардують покриття в процесі його росту, з одного боку, підвищують рухливість поверхневих атомів, з іншого, - створюють в приповерхневих шарах радіаційні дефекти. При певних умовах останнє призводить до орієнтованого зростання кристалітів з розташуванням щільноупакованих площин по відношенню до пучка прискорених частинок, що допускає максимальне каналювання і таким чином зменшує питому енергію дефектоутворення на одиницю об'єму конденсату. Для кожної температури і типу з'єднань існує певний інтервал енергій осаджуваних частинок, в якому взаємоконкуруючі процеси зародження, поверхневої рухливості і «заліковування» радіаційних дефектів призводять до найбільш досконалої структурі зростання [7].

## **1.2 Багат шарові покриття з наноструктурою**

Ефективним способом управління розміром кристалітів в напрямку зростання покриття виявився спосіб отримання багат шарових наноструктур. Багат шарову будову в покриттях отримують періодичним осадженням індивідуальних тонких шарів заданої товщини різних тугоплавких сполук. При цьому в структурі наноматеріалу збільшується частка міжфазних поверхонь розділу щодо загального обсягу границь розділу, які суттєво впливають на властивості багат шарового покриття. Границі зерен є перешкодами на шляху поширення дислокацій і тріщин, що і передбачає підвищення твердості покриттів. В якості ілюстрації наведені схема наноструктурного покриття  $TiN_x/Cr_x/AlN$  і зміна твердості в залежності від періодичності шарів (рис.1.2).



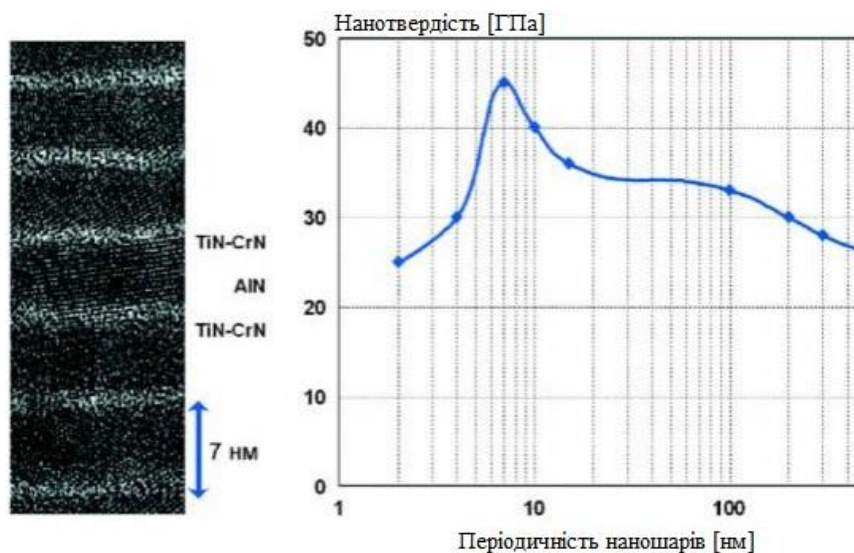


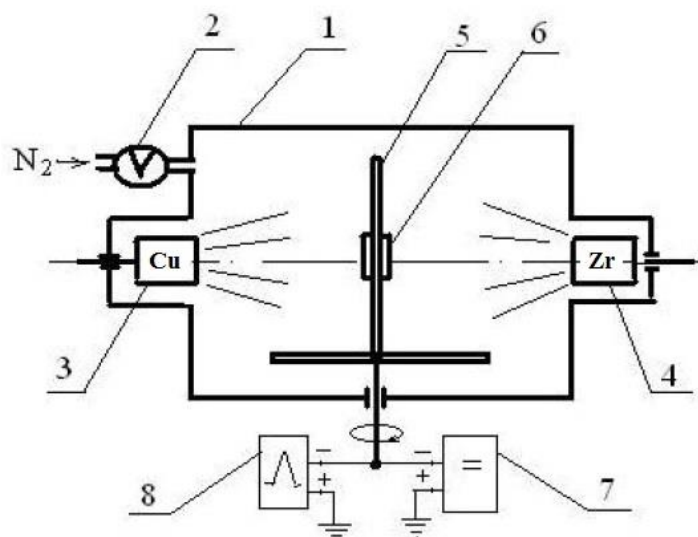
Рисунок 1.2. – Мікроструктура, зміна твердості багат шарового покриття від періодичності наносарів

Видно, що при певній частоті чергування шарів, тобто при певній товщині наносарів можливо отримувати високі значення твердості. Зниження твердості при малих товщинах (6 – 7) нм пов'язано з розмиванням кордонів між шарами. Створення та дослідження таких покриттів представляє великий науковий і практичний інтерес.

## 2 МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ

### 2.1 Методика отримання покриттів

Багатоперіодні наноструктурні покриття осаджували у вакуумно-дуговій установці «БУЛАТ-6» ( рис. 3.1). Вакуумна камера 1 оснащена системою автоматичної підтримки тиску азоту 2 та двома випаровувачами 3, один з них містить в якості випаровуваної речовини Cu, а інший 4 – Zr. На поворотному пристрої камери встановлений підкладкотримач 5 у вигляді пластини із нержавіючої сталі , по центру розміщені підкладки 6. Установа також оснащена джерелом постійної напруги 7, величину якої можна змінювати в межах 5-1000 В, а також генератором імпульсної напруги 8 з регульованої амплітуди імпульсів в межах 0,5-2 кВ та частотою проходження 0,5-7 кГц.



- 1 – вакуумна камера; 2 – система автоматичної підтримки тиску азоту;  
 3 – випаровувач Cu; 4 – випаровувач Zr; 5 – підкладкотримач;  
 6 – підкладка; 7 – джерело постійної напруги; 8 – генератор імпульсної напруги

Рисунок 2.1 – Схема установки для нанесення багатоперіодних покриттів

Процес вакуумно-дугового нанесення покриттів можна представити у вигляді двох послідовних етапів: іонного бомбардування і конденсації покриття. В результаті бомбардування підкладки іонами осаджуваного металу, поверхня підкладки очищається від забруднень і нагрівається до необхідної температури.

Далі негативний потенціал зсуву на підкладці знижується до 50-250В, в камеру напускають реактивний газ і здійснюють наплення покриттів. В табл. 2.1 приведені режими отримання багатоперіодних ZrN/Cu покриттів.

Таблиця 2.1 – Режими отримання багатоперіодних ZrN/Cu покриттів

№ зразка	U <sub>b</sub> , В	P <sub>N</sub> , Торр	Час осадження шару, с
1	70	$3 \cdot 10^{-3}$	Безперервне обертання
2	110	$3 \cdot 10^{-3}$	Безперервне обертання
3	110	$5 \cdot 10^{-4}$	Безперервне обертання
4	110	$5 \cdot 10^{-4}$	60/60 60 шарів
5	100	$5 \cdot 10^{-5}$	120/120 30 шарів
6	110	$5 \cdot 10^{-5}$	Безперервне обертання
7	100	$5 \cdot 10^{-5}$	300/300 14 шарів
8	110	$5 \cdot 10^{-5}$	60/60 60 шарів
9	100	$5 \cdot 10^{-5}$	20/20 181 шарів
10	110	$3 \cdot 10^{-3}$	60/60 60 шарів
11	100	$5 \cdot 10^{-5}$	60/60 60 шарів
12	100	$5 \cdot 10^{-5}$	Безперервне обертання

Підтримуючи досягнуту температуру нагріву та інтенсифікацію хімічних реакцій і процесів, формування покриттів досягаються бомбардуванням іонами,

прискореними в електричному полі підкладки. Параметри, якими можна управляти є напруга зсуву на підкладці, робочий тиск в камері, струм дуги та час наплення.

## 2.2 Рентгенодифракційний метод дослідження зразків

Рентгенографічна зйомка проводиться на рентгеновському дифрактометрі ДРОН-4, з фокусуванням по Бреггу-Брентано.

Для ідентифікації фаз користуються картотекою ASTM (American Society for Testing Materials), що містить в даний час більше 15 000 карток.

Схема фокусування по Бреггу-Брентано наведена на рис.2.2.

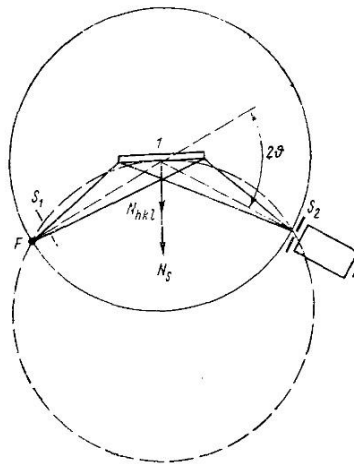


Рисунок 2.2 – Схема фокусування по Бреггу-Брентано

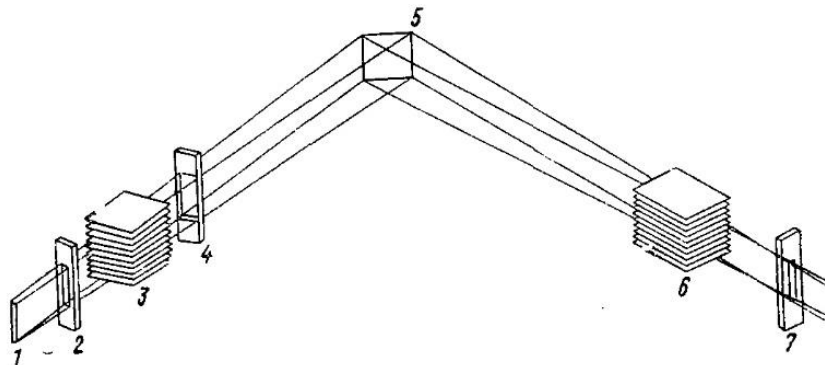
У гоніометрі, що працює за схемою Брега-Брентано, поміщають зразок у тримач 1 таким чином, щоб його поверхня знаходилася на осі обертання гоніометра.

Для збереження умови фокусування лічильник 2 при обертанні зразка з кутовою швидкістю  $\omega$  повинен переміщатися зі швидкістю  $2\omega$ .

Відхилення від ідеального фокусування буде тим більше, чим більше горизонтальна (в площині кола фокусування) розбіжність первинного пучка.

Остання регулюється зміною ширини щілини  $S_1$ . Вертикальна розбіжність (в площині, перпендикулярній до кола фокусування) обмежується щілинами

Соллера – набором тонких металевих пластинок, розташованих на малій відстані паралельно один одному.



1 – проекція фокуса рентгенівської трубки; 2,7 – вхідна і вихідна вертикальні щілини; 3,6 – щілини Соллера; 4 – горизонтальна щілина; 5 – зразок  
Рисунок 2.3 – Геометрія зйомки при фокусуванні по Бреггу-Брентано

Особливістю фокусування по Бреггу-Брентано є те, що в відбиваючому положенні при реєстрації дифракційного максимуму (HKL) виявляються ті кристали, кристалографічні площини яких паралельні поверхні зразка (нормаль до відображальної площині  $N_{hkl}$  паралельна нормалі до поверхні зразка  $N_s$  [8].

### 2.3 Випробування на міцність методом наноіндентування

Для визначення механічних характеристик – твердості і модуля пружності поверхневих шарів використовується метод безперервного індентування при малих навантаженнях, який отримав назву наноіндентування оскільки навантаження індентора проходить на глибину від декількох десятків до сотень нанометрів. Методи наноіндентування дозволяють вивчати мікромеханічну поведінку і структурну чутливість механічних властивостей на малих зразках, тонких плівках, покриттях (рис 2.4) [9-11].

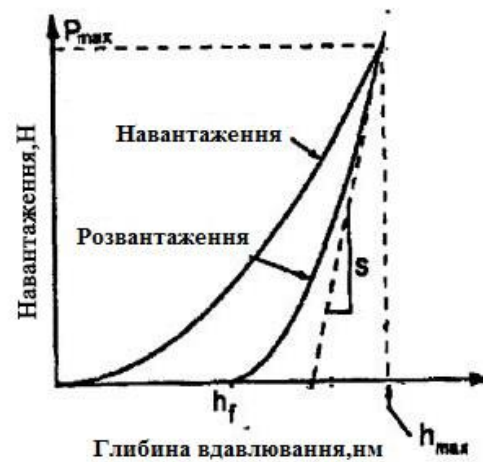


Рисунок 2.4 – Залежність навантаження від глибини вдавлювання

При вимірюванні твердості в методі наноіндентування по глибині відбитка основною проблемою є обробка отриманої діаграми вдавлювання наноіндентора. Складність полягає в тому, що прилад не вимірює глибину відбитка, а переміщення індентора  $h_{\max}$ , яке є сумою декількох доданків, глибини контакту  $h_c$ , пружного прогину поверхні зразка на краю контакту  $h_s$  (рис. 2.5) [12].

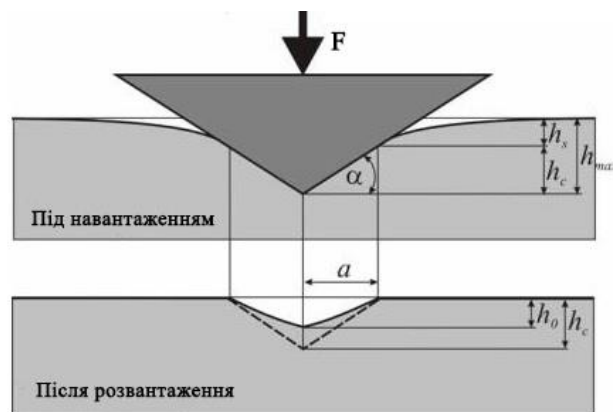


Рисунок 2.5 – Схема перерізу відбитку при наноіндентуванні

Пружний прогин не можна заміряти, його можна визначити за методикою Олівера і Фарра . У методиці Олівера і Фарра для індентору Берковича при знаходженні  $h_c$  величина  $\epsilon = 0,75$  [13]. Знаючи глибину контакту, можна знайти площу проекції відбитка  $A$ . Для ідеально гострого індентора Берковича:

$$A = 24,56h_s^2. \quad (2.1)$$

Потім визначається твердість по глибині відбитка при максимальному навантаженні з виразу:

$$H = \frac{P_{max}}{A}. \quad (2.2)$$

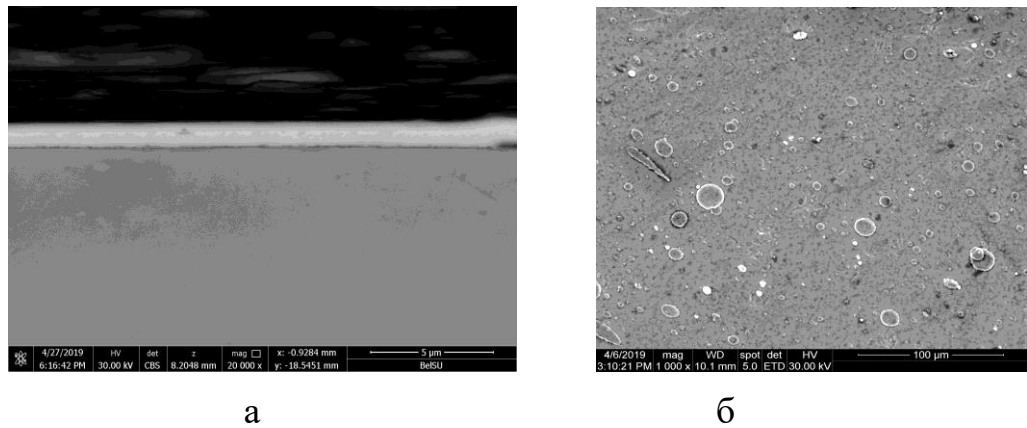
Обробка діаграм (навантаження / глибина індентування) дозволяє [10]:

- визначити опір пружно-пластичній локальній деформації в наноконтакті;
- визначити твердість  $H = P / S$  при пружно контакті (де  $P$  - зусилля впровадження,  $S$  - площа відбитка, пов'язана з його глибиною  $h$  через геометрію вершини індентора);
- виміряти поглинену в контактній взаємодії енергію;
- встановлювати пружно-пластичні характеристики матеріалів, що не піддаються пластичній деформації (кераміка, мінеральні та металеві скла, карбіди, нітриди, бориди металів тощо).

### З РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1 Морфологія багатоперіодних покриттів Cu/ZrN

На рис. 3.1, 3.2 представлена бічна поверхня та морфологія покриття, отриманого при  $U_b = -110\text{В}$ , різному тиску та товщині шарів.



а – бічна поверхня; б – морфологія поверхні

Рисунок 3.1 – РЕМ знімки зразка, отриманого при  $P_N = 5 \cdot 10^{-5}$  Торр та потенціалу зсуву  $U_b = -100\text{В}$ , в режимі безперервного обертання

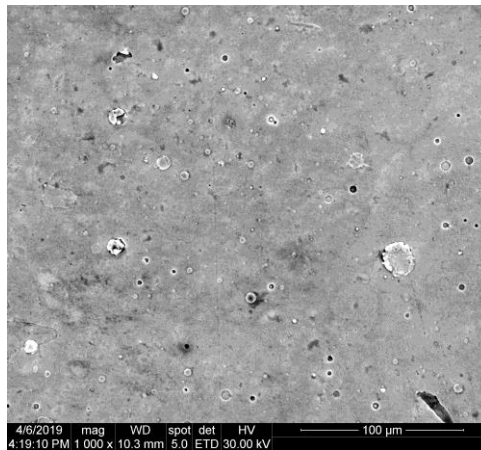


Рисунок 3.2 – Морфологія поверхні, отриманого при тиску  $P_N = 5 \cdot 10^{-4}$  Торр та потенціалу зсуву  $U_b = -110\text{В}$ , в режимі 60/60 с

Видно, що на поверхні покриття є неоднорідності, однак такі неоднорідності відсутні в об'ємі покриття (рис. 3.1а).



Так само слід зазначити, що найбільш однорідна поверхня покриття, товщина шарів у яких найбільша (рис. 3.2).

Таблиця 3.1 – Елементний склад та твердість багатоперіодних ZrN/Cu покриттів

№ зразка	C <sub>ат</sub> %			Режим осадження	H, ГПа
	Zr	Cu	N		
1	46,7	25,5	27,8	Безперервне	27,4
2	36,1	40,2	23,7	Безперервне	34,8
3	40,1	35,9	24	Безперервне	42,45
4	46,0	22,8	31,2	60/60	30

Видно, що найменший вміст азоту в покриттях, отриманих при  $U_b = -110\text{В}$  та безперервному процесі осадження. Такі покриття мають найтонші шари, товщиною близько 25нм (була визначена раніше для покриттів серії NbN/Cu). Вимірювання мікротвердості таких покриттів показало, що для них характерна найбільша твердість. Зменшення потенціалу зміщення до -70 і збільшення товщини шарів (покриття 60/60) призводять до збільшення відносної складової атомів азоту в покриттях (зразки 1 та 4). Однак твердість таких покриттів була нижче (23-30 ГПа).

Зміст атомів цирконію в усіх таких покриттях близько 40 ат. %, а зміст міді в покриттях з найбільш товстими шарами, та в покриттях, які отримані при найменшому потенціалі зсуву мінімальне і становить близько 23-25 ат. %.

Аналізуючи отримані результати, можна зробити висновок про те, що пряма кореляція між складом і величиною твердості покриттів не спостерігається. У зв'язку з цим визначальний вплив набуває структурна інженерія покриттів.

Структурна інженерія покриттів проводилась на двох рівнях:

- 1 Фазово – структурний аналіз.
- 2 Аналіз субструктурного стану (розмір кристалітів та мікродеформація).

Для вивчення фазово – структурного стану були відзняті рентгенодифракційні спектри.

Дифракційні спектри покриттів, які осадженні при однаковому тиску і напрузі приведені на рисунку 3.3.

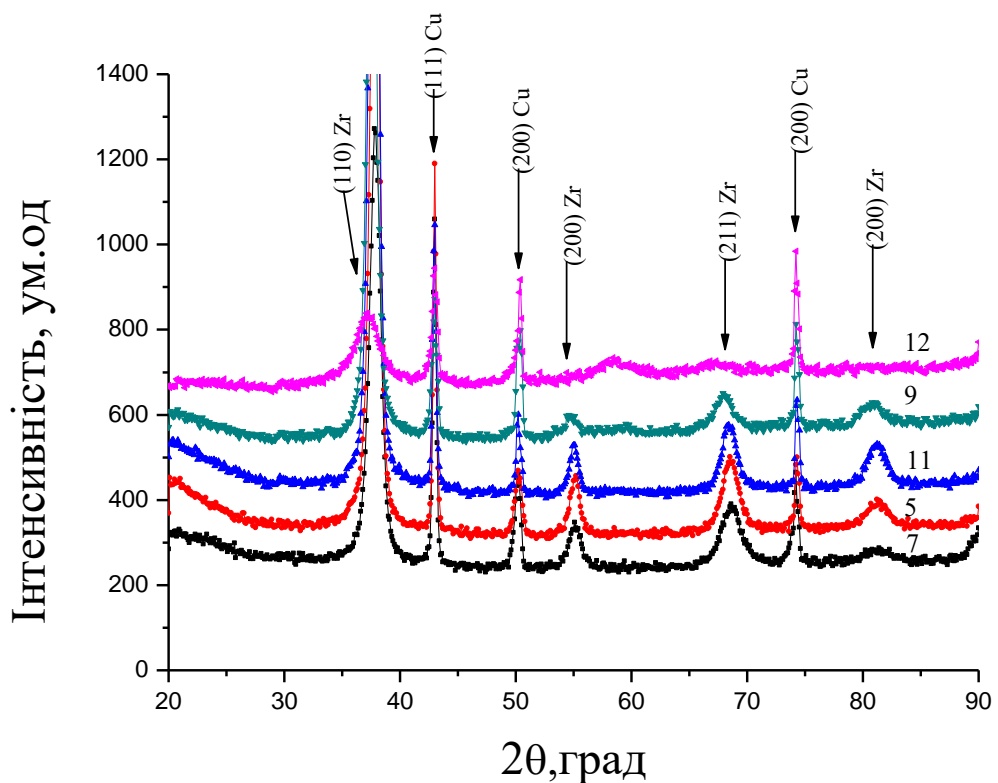


Рисунок 3.3 – Рентгенодифракційні спектри ZrN/Cu багат шарових покриттів, які отримані при однакових значеннях  $P_N = 5 \cdot 10^{-5}$  Торр і  $U_b = 100$ В, та різних режимах обертання підкладкотримача (номер на рисунку відповідає номеру зразка в таблиці 2.1)

При відносно низькому тиску  $P_N = 5 \cdot 10^{-5}$  Торр, відбувається формування фази Zr з площиною переважної орієнтації (110). Це спостерігається у всіх зразках з різними режимами обертання підкладкотримача.

Дифракційні спектри покриттів, які осадженні при однакових значеннях напруги та однаковому режимі обертання підкладкотримача (безперервне обертання) приведені на рисунку 3.4.

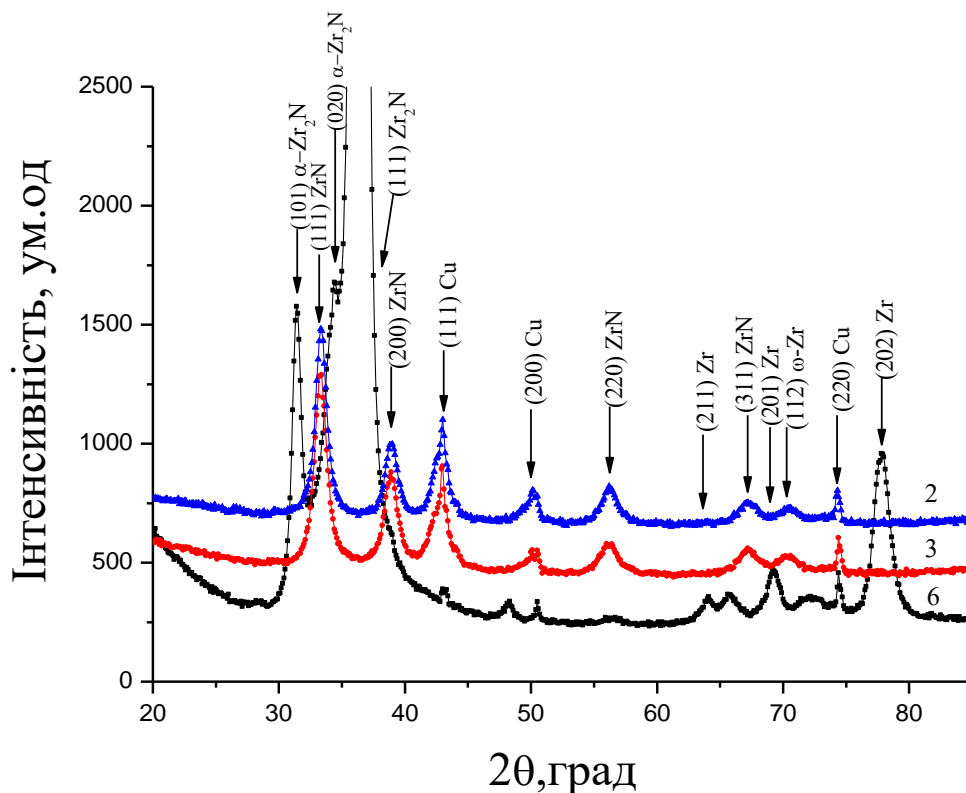


Рисунок 3.4 – Рентгенодифракційні спектри ZrN/Cu багат шарових покриттів, які отримані при значенні потенціалу зсуву  $U_b = 110$  В та різних значеннях тиску (номер на рисунку відповідає номеру зразка в таблиці 2.1)

При величині тиску  $P_N = 5 \cdot 10^{-5}$  Торр спостерігається формування фаз  $\alpha$ -Zr<sub>2</sub>N з площиною (101) та Zr<sub>2</sub>N з площиною (111). При більших значеннях  $P_N$  формуються покриття, які мають у своєму складі ZrN.

Дифракційні спектри покриттів, які осадженні при однакових значеннях потенціалу зсуву та режиму обертання підкладкотримача (60/60 сек) приведені на рисунку 3.5.

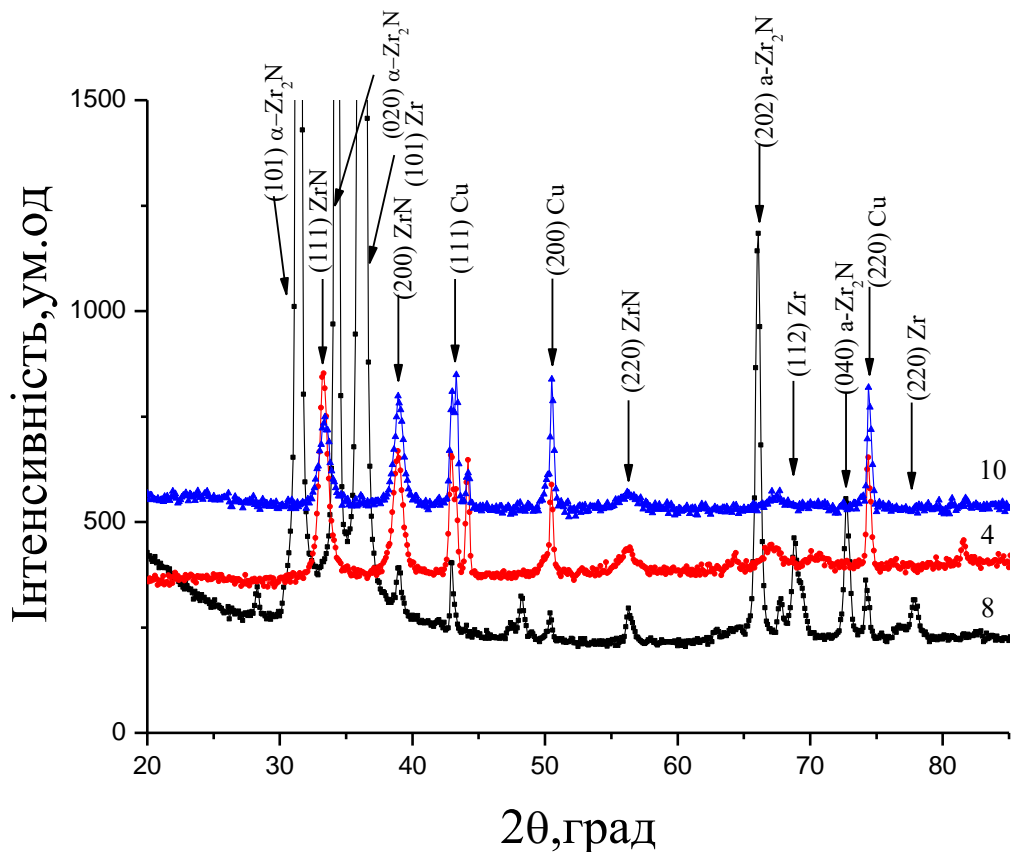


Рисунок 3.5 – Рентгенодифракційні спектри ZrN/Cu багат шарових покриттів, які отримані при значенні потенціалу зсуву  $U_b = 110$  В та різних значеннях тиску (номер на рисунку відповідає номеру зразка в таблиці 2.1)

Для цих умов отримання при величині тиску  $5 \cdot 10^{-5}$  Торр відбувається формування фаз  $\alpha$ -Zr<sub>2</sub>N з площиною (101),  $\alpha$ -Zr<sub>2</sub>N з площиною (020), Zr з площиною (101) та  $\alpha$ -Zr<sub>2</sub>N з площиною (202).

На рис.3.6 наведені спектри покриттів, описаних в таблиці 3.1. Видно, що цих типів покриттів характерними фазами є ZrN та Cu. При цьому покриттям з найбільш високою твердістю властива текстура (111), (спектри 1 та 2 на рис. 3.6)

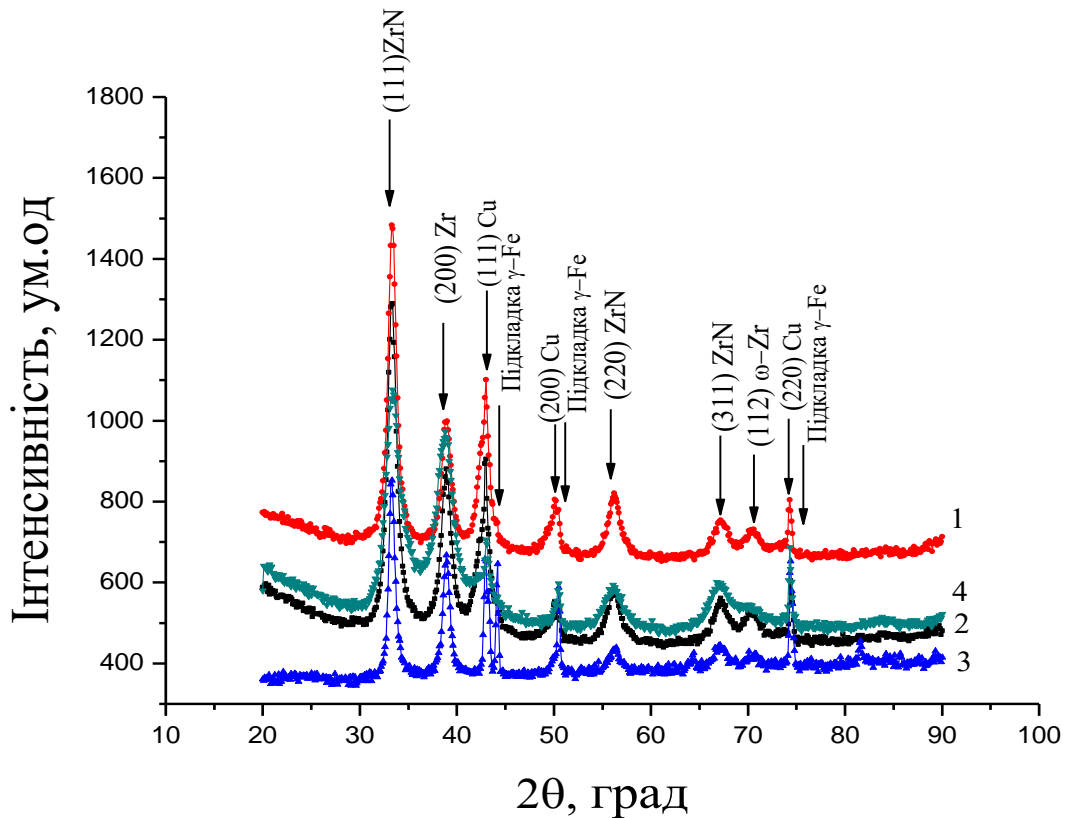


Рисунок 3.6 – Рентгенодифракційні спектри Cu/ZrN багатоперіодних покриттів, які отримані при різних технологічних умовах (номер на рисунку відповідає номеру зразка в таблиці 2.1)

### 3.2 Аналіз субструктурних характеристик

Другою важливою характеристикою, необхідною для структурної інженерії є субструктура. Аналіз субструктурних характеристик проводився в залежності від товщини шарів. Результати приведені в таблиці 3.2.

Як видно з рис. 3.7 в зразках 12, 9 та 11 відбувається підвищення середнього розміру кристалітів, зі збільшенням товщини шарів. В зразках 5 та 7 зі збільшенням товщини шарів, спостерігається зниження середнього розміру кристалітів.

Таблиця 3.2 – Результати проведення аналізу субструктурних характеристик

№ зразка	Розмір кристалітів, нм	Мікродеформація, %
1	13,7	1.46
2	12,8	0,46
3	14,8	0,67
4	4,2	0,745
5	23,4	0,62
6	16,6	0,33
7	20,6	0,8
8	11,9	1,71
9	17,4	0,708
10	15,9	0,566
11	32,8	0,6
12	4,54	0,44

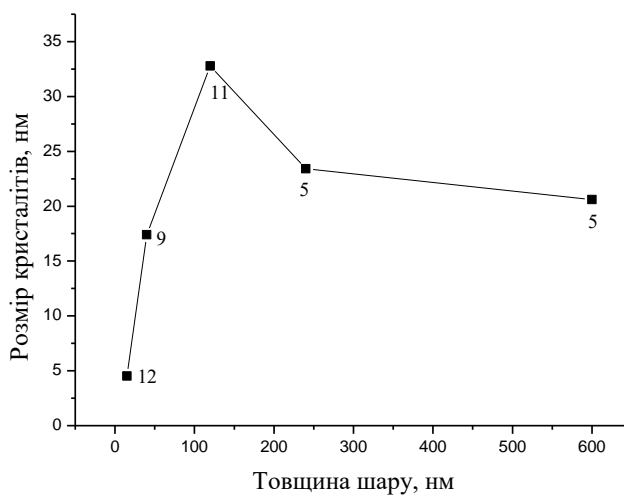


Рисунок 3.7 – Вплив товщини шару на розмір кристалітів в шарах покриттів при постійних значеннях  $P_N=5 \cdot 10^{-5}$  Торр та  $U_b=100$ В, при різних режимах обертання підкладкотримача (номер на рисунку відповідає номеру зразка в таблиці 3.2)

Як видно з рис. 3.8, найбільша мікродеформація розвивається в шарах, які мають товщину близько 600 нм.

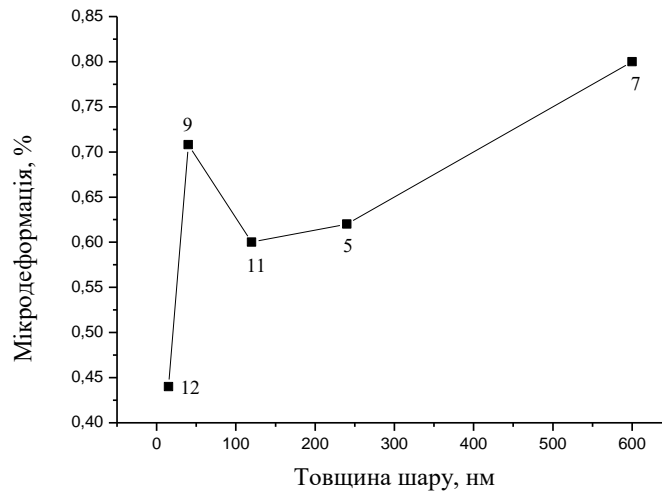


Рисунок 3.8 – Вплив товщини шару на величину мікродеформації в шарах покриттів при постійних значеннях  $P_N = 5 \cdot 10^{-5}$  і  $U_b = 100$ В, та різних режимах обертання підкладкотримача (номер на рисунку відповідає номеру зразка в таблиці 3.2)

На рис. 3.9 бачимо, що при режимі безперервного обертання отримуємо відносно невелику товщину шарів та високі показники величини середнього розміру кристалітів. В зразках 4, 8, 10 навпаки – зі збільшенням товщини шарів, середній розмір кристалітів зменшується.

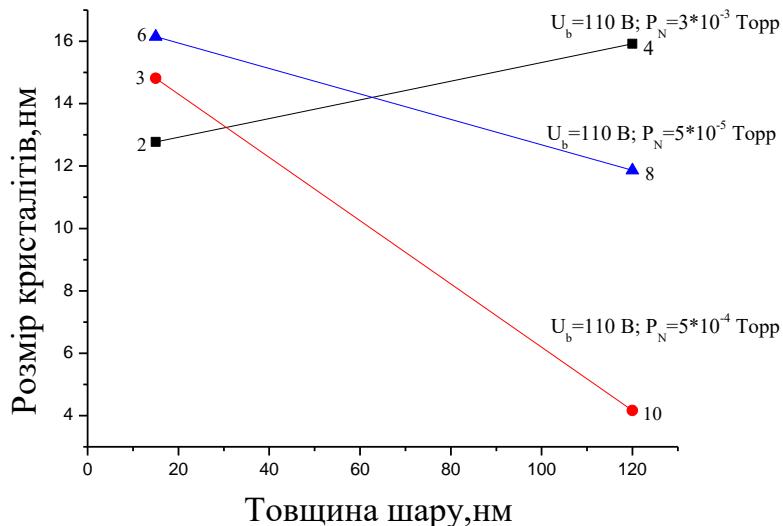


Рисунок 3.9 – Вплив товщини шару на розмір кристалітів в шарах покриттів при різних режимах обертання підкладкотримача: 2, 3, 6 – безперервне обертання; 4, 8, 10 – 60/60с

Як бачимо, на рис. 3.10 найбільша мікродеформація розвивається в шарах, які мають товщину близько 60 нм, режим обертання 60/60 та  $U_b = 110$  В,  $P_N = 5 \cdot 10^{-5}$  Торр.

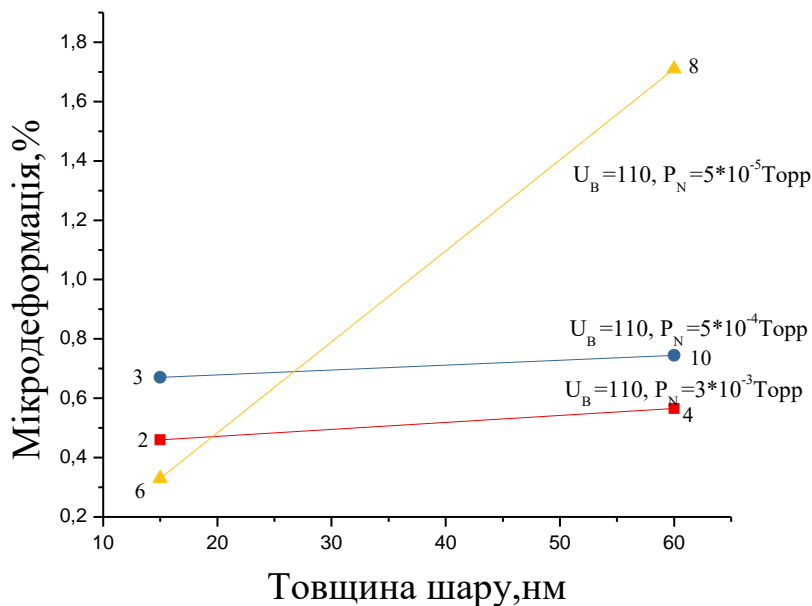


Рисунок 3.10 – Вплив товщини шару на величину мікродеформації в шарах покриттів при різних режимах обертання підкладкотримача: 2, 3, 6 – безперервне обертання; 4, 8, 10 – 60/60 с



В окремій таблиці 3.3 зведені субструктурні характеристики зразків, для яких була визначена мікротвердість. А в таблиці 3.4 приведені результати вимірювання та середні значення мікротвердості.

Таблиця 3.3 – Субструктурні характеристики зразків

№ зразка	Розмір кристалітів, нм	Мікродеформація, %
1	4,5	0,44
2	14,8	0,67
3	12,7	0,46
4	4,2	0,745

Таблиця 3.4 – Результати вимірювання твердості покриттів Cu/ZrN та середні значення

№ зразка	Твердість для різних випробувань, ГПа						Середнє значення твердості, ГПа
	1	2	3	4	5	6	
1	15.988	21.208	23.07	24.419	25.486	26.873	23.02
2	32.832	37.306	51.68	42.67	44.443	45.75	42.45
3	23.853	28.829	30.981	43.308	36.481	45.511	34.8
4	27.438	29.401	29.764	30.523	31.23	31.62	30

Видно, що найбільшу твердість мають покриття зі середнім розміром кристалітів 15 нм та відносно великою мікродеформацією 0,67%.

На рис.3.11 приведена залежність твердості від тиску при осадженні покриттів.

Найбільша твердість досягається в покриттях, осаджених при  $U_b = -110$  В,  $P_N = 5 \cdot 10^{-4}$  Торр та безперервному режимі осадження. В цьому випадку формується сильна текстура с віссю [111] перпендикулярній площині зростання та велика мікродеформація 0,67%.

Аналізуючи рис. 3.11 бачимо, що найбільше значення твердості 42,45 ГПа має покриття отримане при значенні тиску  $5 \cdot 10^{-4}$  Торр, потенціалі зсуву 110 В та використовуючи режим безперервного обертання.

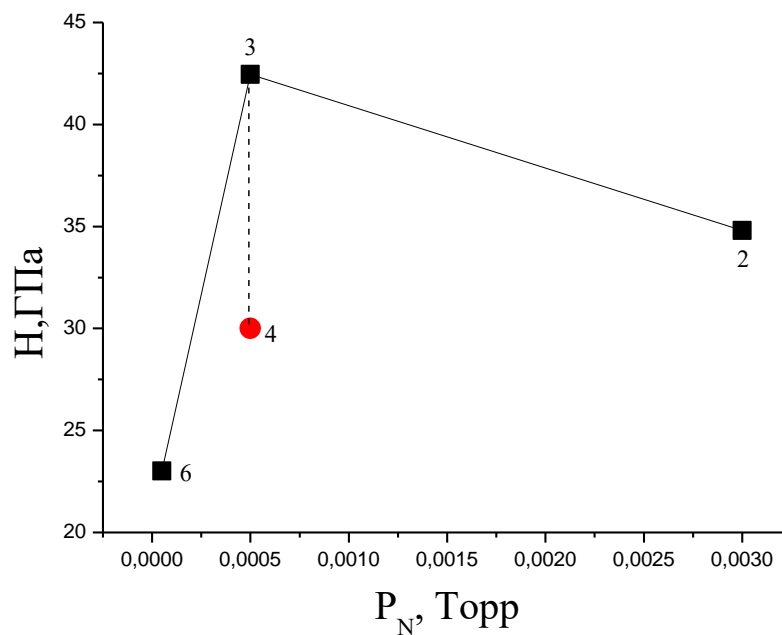


Рисунок 3.11 – Залежність твердості покриттів від тиску робочої атмосфери :  
(номер на рисунку відповідає номеру зразка в таблиці 3.4).

## ВИСНОВКИ

- 1 Отримані багатоперіодні ZrN/Cu покриття мають неоднорідну морфологію поверхні, але однорідну по товщині.
- 2 Збільшення потенціалу зсуву та мала товщина шарів призводить до збіднення по атомам азоту покриття.
- 3 Фазовий склад покриттів, отриманих при найбільш низькому тиску  $5 \cdot 10^{-5}$  Торр характеризується фазами ZrN та Cu. При збільшенні тиску  $P_N$  до  $5 \cdot 10^{-4}$  Торр в шарах нітриду цирконію відбувається формування  $Zr_2N$  фази, а при тиску  $3 \cdot 10^{-3}$  Торр та більше в шарах нітриду цирконію утворюється ZrN фаза.
- 4 На субструктурному рівні відносно збільшення розміру кристалітів зі збільшенням товщини шарів відбувається до товщини близько 10 нм, подальше збільшення товщини практично не змінює розмір кристалітів. Мікροдеформація зі збільшенням товщини шарів зростає.
- 5 Найбільша твердість 42,4 ГПа досягається в покриттях ZrN/Cu отриманих при  $P_N = 5 \cdot 10^{-4}$  Торр, для яких характерна сильна текстура з віссю [111] перпендикулярній площині зростання та висока мікροдеформація 0,67%.

## СПИСОК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

- 1 А. А. Андреев, Л. П. Саблев, В. М. Шулаев, С. Н. Григорьев. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005, 236с.
- 2 Ю. В. Кунченко, В. В. Кунченко, Г. Н. Картмазов, И. М. Неклюдов. О формировании микро-, нанослойных покрытий методом вакуумно-дугового осаждения//Физическая инженерия поверхности. 2005, т.2№1
- 3 W. D. Munz, D. Schulze, F. J. Hauzer. A new method for hard coatings: ABSTM (arc bond sputtering)//Surface and Coatings Technology. 1992.
- 4 А. А. Андреев, С. Н. Григорьев. Износостойкие вакуумно-дуговые покрытия на основе титана в инструментальном производстве//станки и инструменты, 2006, №2;
- 5 А. М. Зимин, В. А. Иванов, Ю. Ютнер. Динамика катодных пятен на поверхности бериллия в дуговом вакуумном разряде// Вопросы атомной науки и техники. Серия «Термоядерный синтез».2001, в.2.
- 6 J. Musil. Hard and superhard nanocomposite coatings//Surface and Coating Technology.2000, v.125.
- 7 О. В. Соболев. Об общности структуры ионно-плазменных конденсатов фаз внедрения со слоистой упаковкой атомов //Сб. докл. Межд. симп. «Оборудование и технологии термической обработки металлов и сплавов» (ОТТОМ-5). Харьков, 2004, ч. 2
- 8 Русаков А. А. Рентгенография металлов. Учебник для вузов.- М.:Атомиздат,1977.-237с.
- 9 Charitidis C., Logothetidis S. Nanomechanical and nanotribological properties of carbon based films // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 482. – P. 120-125.
- 10 Fang T.-H.,JianS.-R.,ChuuD.-S.Nanomechanical properties of TiC, TiN and thin films using scanning probe microscopy and nanoindentation // Applied Surface Science. – 2004. – Vol. 228, No.1-4.– P.365-372.

- 11 Новые материалы // Под ред. Ю. С. Карабасова. – М.: МИСИС, – 2002.– 736 с.
- 12 Андриевский Р. А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы// Российский химический журнал – 2002. – Т. XLVI, № 5. – С. 50
- 13 R.L. Voxman, S. Goldsmith, Surf. Coat. Technol. 52 (1992) 39.