

УДК _____
№ держреєстрації 0122U002391
Інв. № _____

Сумський державний університет

Вул. Римського-Корсакова 2, м.Суми, Сумська обл., 40007, Україна

ПОГОДЖЕНО

Заступник Міністра з питань
європейської інтеграції

_____ Олексій
ШКУРАТОВ

«__» _____ 2022 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Керівник установи

_____ Василь
КАРПУША

«__» _____ 2022 р.

ЗВІТ

ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ
за договором М/31-2022 від 23.05.2022 р.

**«Вплив стехіометрії та напруги зміщення на мікроструктуру та
трибомеханічні властивості наночарових покриттів WN/TiSiN з різною
товщиною бішару»
(проміжний)**

Науковий керівник НДР

Олександр ПОГРЕБНЯК

Термін виконання: 01.01.2022 р.-31.12.2022 р.

2022

Рукопис закінчено 16.12.2022 р.

Результати роботи розглянуто Вченою Радою «установа», протокол від _____ 2022 року
№ _____

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР, д.-р. фіз.-мат. наук, проф.	_____	О.Д. Погребняк (вступ, розділ 3)
	16.12.2022 р.	
Відповідальний виконавець НДР, м.н.с., аспірантка	_____	К.В. Смирнова (розділ 1)
	16.12.2022 р.	
Виконавці: п.н.с., канд. фіз.-мат. наук, старш. викл.	_____	В.М. Рогоз (розділ 2)
	16.12.2022 р.	

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 55 с., 3 табл., 12 рис., 81 посилання.

НІТРИДНІ ПОКРИТТЯ, НАНОТВЕРДІСТЬ, КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, ТВЕРДІ ПОКРИТТЯ, МАГНЕТРОННЕ РОЗПИЛЕННЯ

Об'єкт дослідження – фазовий та елементний склад, морфологія, мікроструктура, механічні та трибологічні властивості одношарових та багатошарових покриттів на основі WN_x .

Мета роботи – розробка та дослідження нових багатошарових нанорозмірних систем на основі нітриду вольфраму з покращеними функціональними властивостями, такими як висока твердість, зносостійкість та термічні властивості низький коефіцієнт тертя, детальне вивчення ефектів, пов'язаних із поліпшенням властивостей багатошарової структури.

Основним результатом, є те, що було сформовано методологічні засади отримання нових функціональних захисних багатошарових покриттів, що складаються з двох твердих нітридів (WN та $TiSiN$) за допомогою реактивного магнетронного розпилення. Було синтезовано одношарові WN_x і $TiSiN$ покриття. Дослідження показали, що багатошаровий $WN_x/TiSiN$, що містить кубічні фази W і TiN і щільну мікроструктуру, продемонстрував покращену твердість ($28,5 \pm 3,5$ ГПа) і параметр H_{IT}/E_{IT} (0,087), порівняно з одношаровими покриттями WN_x і $TiSiN$.

Наукова новизна полягає у тому, що було вперше синтезовано та досліджено багатошарові $WN_x/TiSiN$ покриття, які для порівняння з одношаровими нітридами WN_x і $TiSiN$ були осаджені при однакових фізико-технологічних параметрах. Було показано, що дизайн багатошарової структури $WN_x/TiSiN$ є перспективним способом адаптації мікроструктури та властивостей. Проведені експерименти дозволили більш детально вивчити вплив ефекту нашарування тонких нанорозмірних плівок у багатошарову конструкцію та ефекту створення нанокомпозитної структури на фізико-механічні властивості та структуру нітридів..

Одержана у роботі методика отримання багаточарових нітридних покриттів може бути використана у подальших прикладних дослідженнях для вивчення їх застосування в реактивних двигунах, гіперзвукових транспортних засобах, вогнетривких тиглях, ядерних реакторах та у якості захисних покриттів для інструментів і зносостійких деталей, що працюють в екстремальних умовах.

ЗМІСТ

ВСТУП	7
1. ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ТВЕРДИХ ПОКРИТТІВ	9
1.1 Застосування покриттів у промисловості	9
1.2 Види твердих покриттів.....	11
1.3 Основні параметри покриттів	13
1.3.1 Товщина.....	13
1.3.2 Структура	14
1.3.3 Хімічний склад.....	14
1.3.4 Морфологія та розмір зерна	15
1.3.5 Шорсткість і морфологія поверхні	16
1.3.6 Залишкова напруга	16
1.3.7 Твердість.....	17
1.3.8 Модуль Юнга	17
2. МЕТОДИКА СИНТЕЗУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ	18
2.1 Осадження покриттів.....	18
2.1 Дослідження властивостей.....	19
2.2.1 Фазовий склад покриттів	19
2.2.2 Морфологія покриттів.....	20
2.2.3 Мікроструктура багатошарових покриттів.....	21
2.2.4 Механічні та трибологічні властивості покриттів	22
3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ	24
3.1 Хімічний склад	24
3.2 Морфологія поперечних перерізів	25
3.3.3 Структура покриттів	27
3.3.4 Мікроструктура покриттів на основі WN	32
3.3.5 Механічні та трибологічні властивості	34
ВИСНОВКИ.....	46
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	48

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

РЕМ – растрова електронна мікроскопія;

РСА – рентгеноструктурний аналіз;

ПЕМ – просвічуюча електронна мікроскопія;

РПЕМ – растрова просвічуюча електронна мікроскопія;

РДС – хвильово-дисперсійна рентгенівська спектроскопія;

ЕДС – енерго-дисперсійна рентгенівська спектроскопія;

ГЦК – гранецентрована кубічна ґратка;

ОЦК – об’ємноцентрована кубічна ґратка;

H_{IT} – нанотвердість;

E_{IT} – модуль Юнга.

ВСТУП

Покриття з нітридів перехідних металів знайшли широке застосування завдяки своїй високій твердості, відмінній зносостійкості, хорошій термічній стабільності та значній стійкості до корозії та окислення [1–4]. Тому тверді нітридні покриття широко поширені в промисловості як зносостійкі матеріали для збільшення терміну служби ріжучих інструментів [5,6]. TiSiN успішно використовується для покращення фізико-механічних властивостей інженерних компонентів [7]. Чудові властивості покриттів TiSiN пояснюються нанокompatитною структурою, яка складається з нанокристалічних зерен TiN, вбудованих у матрицю аморфного нітриду кремнію (Si_3N_4) [8–10]. Механічні та трибологічні властивості TiSiN сильно залежать від мікроструктури та вмісту Si [11,12]. Проте методи покращення властивостей цих покриттів наразі обмежені параметрами осадження та хімічним складом. Сьогодні одним із найбільш перспективних підходів до підвищення твердості, зносостійкості та термічної стабільності покриттів TiSiN є їх поєднання з одним або декількома різними матеріалами в багатошаровій конструкції. Багатошарова архітектура значно покращує характеристики покриттів, такі як адгезія, зносостійкість і міцність. Покращені властивості багатошарових плівок пов'язані з їх унікальною структурою, що складається з багатьох інтерфейсів. Таке розташування покриття може змінювати напрямок поширення тріщин, що успішно покращує в'язкість [13–16].

Ян та ін. вивчав вплив періоду бішару на трибомеханічні характеристики багатошарових TiSiN/CrN. Вони виявили, що збільшення періоду подвійного шару з 4,2 нм до 8,3 нм викликає збільшення твердості з 28 ГПа до 37 ГПа [17]. Багатошарові шари TiSiN/CrVN, виготовлені Атмані та ін. продемонстрували, що на початкову температуру окислення багатошарових покриттів суттєво впливає вміст ванадію та вона знижується від 850°C до 700°C зі збільшенням вмісту ванадію з 2,1 ат. % до 8,4 ат. % [18]. Ван та ін. використовував катодно-дугове іонне покриття для осадження багатошарового TiSiN з різними MeN другими шарами, а саме TiN, ZrN, NbAlN, CrN і MoN. Найвища твердість

(32,5 ГПа) і найкраща адгезія, виражена критичним навантаженням 114,3 Н, показали багат шаровість TiSiN/CrN. Однак багат шаровий TiSiN/MoN показав низький коефіцієнт тертя (0,308), що робить його хорошим кандидатом на покриття для захисту від тертя в середовищах із низьким навантаженням [19]. Чен та ін. синтезовано нанобогат шарові нанопокриття TiSiN/TiAlN з різними двошаровими періодами на цементованих карбідах. Вони виявили, що зменшення періоду подвійного шару з 29,0 нм до 9,6 нм призвело до збільшення твердості приблизно на 2,9 ГПа [20].

Серед різноманітних складів бінарних багат шарових нітридних покриттів покриття на основі WN недостатньо вивчені. Проте WN демонструє високу твердість, хімічну стабільність і трибологічні характеристики [21, 22]. Незважаючи на цей факт, було досліджено лише кілька багат шарових систем нітриду вольфраму в поєднанні з різними нітридами перехідних металів. Дух та ін. [23-25] та Лі та ін. [26] вивчали тонкі плівки CrN/WN, отримані шляхом магнетронного розпилення та осадження за допомогою іонного променя. Ця система показала однакові результати в усіх експериментах. Трибологічну поведінку було покращено шляхом введення структури кераміка/кераміка. Наприклад, твердість багат шарової системи 28,6 - 30,5 ГПа перевищувала твердість окремих шарів: 24,3 ГПа (WN) і 17,4 ГПа (CrN) [24]. Додавання ZrN до нанорозмірних багат шарових покриттів на основі WN [13] призвело до навіть вищої твердості приблизно 34 ГПа. Крім того, встановлено, що механічні властивості та окиснювальна поведінка TiN і WN покращуються завдяки їх поєднанню в багат шаровій архітектурі [27-30]. Таким чином, поточний стан досліджень демонструє, що багат шарові шари на основі WN є перспективними кандидатами для трибологічних застосувань. Вони повинні бути здатні витримувати грубу суху обробку та умови високошвидкісного різання. При цьому аналіз попередніх досліджень показав, що зносостійкий і твердий WN відіграє вирішальну роль у високій продуктивності бінарних нітридних багат шарових покриттів [31, 32]. Однак вплив другого шару також, безсумнівно, важливий і впливає на кінцеві властивості покриття.

1. ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ТВЕРДИХ ПОКРИТТІВ

1.1 Застосування покриттів у промисловості

Останнім часом тверді покриття відіграють важливу роль у захисті від зносу ріжучих і формувальних інструментів, а також автомобільних компонентів. Орієнтовний обсяг світового ринку твердих покриттів у 2011 році становив близько 2 мільярдів доларів США. Вони відіграють важливу роль в умовах тертя, так як захищають дорогі металеві деталі чи компоненти від руйнування. Термін «трибологія» розшифровується як наука, що описує зношування деталей, які рухаються одна вздовж одної. Втрати, спричинені тертям і трибологічним зношуванням, досягають надзвичайно високих цифр. У 2000 році економічні втрати Німеччини становили приблизно 2–3% валового національного продукту. Це дорівнює приблизно 30 – 40 мільярдів євро на рік. Ці витрати на втрати спричинені тертям через зупинку машини та ремонт, а також виробничі втрати та втрати через недостатню якість продукції (рис. 1.1). У категорію продукту недостатньої якості входять пошкодження, які не виявляються безпосередньо після виробництва та доставки, але які виникають до завершення нормального терміну служби після тривалого використання продукту [35].

Сталий розвиток є важливою темою для всіх виробників і вчених, які працюють у автомобільній та аерокосмічній галузі. Основні цілі включають енергозбереження та скорочення викидів CO₂ шляхом розробки передових технологій для високоефективних матеріалів зі сплавів легких металів для паливноефективних транспортних засобів. Особливої уваги заслуговує підвищення механічних властивостей, формоздатності та корозійної стійкості алюмінієвих і магнієвих сплавів.

Розробка нового покоління багатофункціональних покриттів з пасивною функціональністю, але здатністю активно реагувати на зміни в навколишньому середовищі, зараз є актуальною технологічною темою. Ці покриття забезпечать ключову технологію для виготовлення майбутніх

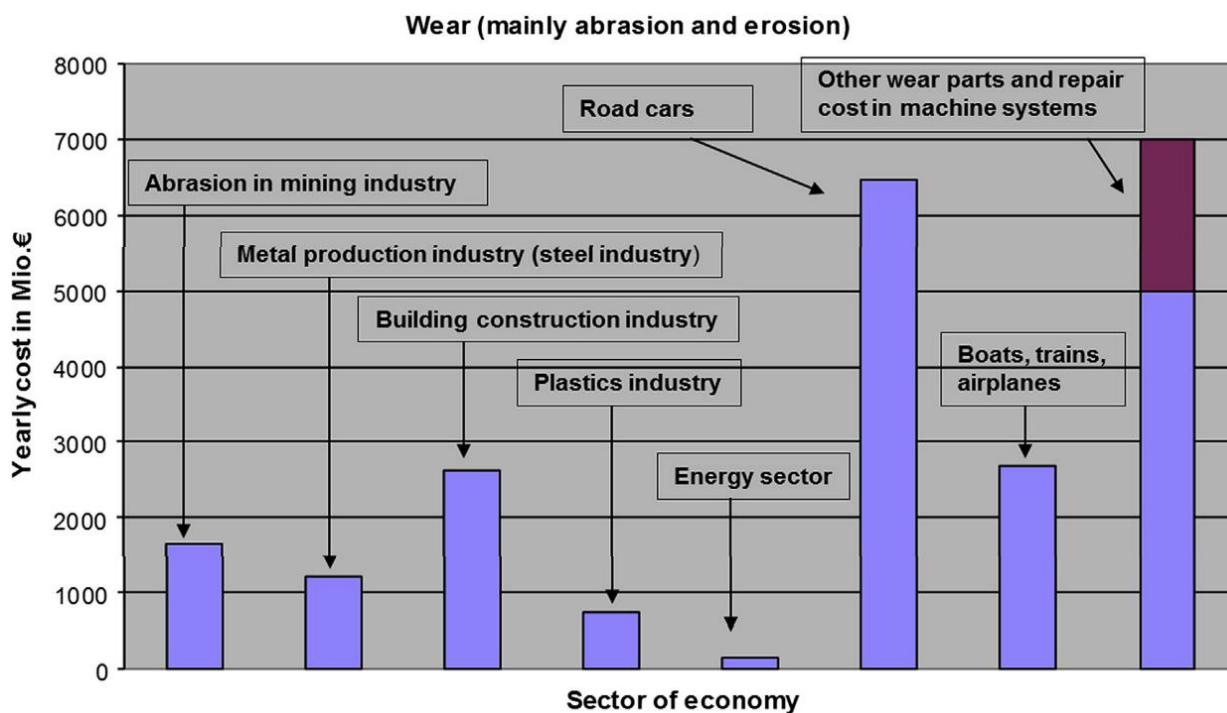


Рисунок 1.1 – Розрахункова вартість втрат через знос (ремонт і технічне обслуговування) для Німеччини в 2000 році [35]

високотехнологічних «розумних» покриттів.

Нові багатофункціональні покриття будуть містити як пасивні, так і активні компоненти, які можуть забезпечувати швидку реакцію в результаті змін, що відбуваються в самому покритті (таких як подряпини або тріщини), або в навколишньому середовищі (таких як температура, рН, солоність) [36].

Багатофункціональні матеріали також пропонують численні можливості для розробки компонентів і пристроїв, які є легшими, міцнішими, жорсткішими та більш стійкими до екстремальних умов. Нанопокриття та нанокompозитні покриття, розроблені в останні роки, тепер не тільки здатні відчувати корозію та механічні пошкодження, але також здатні відчувати хімічні та фізичні пошкодження, сприяти адгезії та стійкості до втоми, а також пропонують можливості самоочищення [37].

Якщо спростити процеси нанесення покриття на інструменти, то можна відзначити, що вони характеризуються значною тривалістю (в діапазоні кількох годин) і високими температурами (між 450 і 650 С). Довгий термін служби пов'язаний з відносно високою товщиною, а висока температура - з

матеріалом підкладки (часто карбід вольфраму, WC). Висока температура підкладки забезпечує високу швидкість осадження і в основному сприятлива для властивостей покриття.

Для ріжучих інструментів більшу частину ринку займають покриття, нанесені методом фізичного осадження з парової фази (PVD), тоді як меншу частину цього ринку займають покриття, отримані методом магнетронного напилення. На початку 1980-х років, коли PVD було представлено на західному ринку, TiN покриття стали найпоширенішими. Системи виробництва TiN покриттів були виготовлені та експлуатовані Балзерс з використанням випаровування. «Мультиарк» представив покриття за російською ліцензійною технологією. Ринок покриттів для інструментів почав швидко зростати, оскільки кінцеві користувачі дізналися про переваги, пов'язані зі збільшенням терміну служби інструменту [35].

1.2 Види твердих покриттів

Різноманітні тверді нітридні покриття зараз використовуються в автомобільній промисловості та вважаються ключовими для ефективних процесів виробництва автомобілів. Протягом останніх 30 років було розроблено кілька сімейств таких покриттів, таких як TiN, TiAlN або CrN. Звичайні нітридні покриття отримують за допомогою фізичного та хімічного осадження з парової фази [38].

Покриття TiAlN були представлені наприкінці 1980-х років, спочатку вони були отримані за допомогою магнетронного напилення, а пізніше також з використанням катодно-дугового випаровування. Ці покриття продемонстрували значно покращену продуктивність ріжучого інструменту, оскільки алюмінієві кронштейни були одночасно розпилені під час процесу TiN, пізніше дослідження показали, що TiAlN складається з Ti_2AlN фази з гранецентрованою кубічною решіткою [39]. Заміна Al у структурі на Ti призводить до підвищення температури початку окиснення та знижує швидкість окиснення покриття, зберігаючи високу твердість завдяки

бінарному TiN. Відтоді (на початку 1990-х років) також у дуговій технології зосереджено увагу на розробці TiAlN, що зрештою призвело до лідируючої позиції, яку зараз займають ці покриття на ринку покриттів для різання.

Починаючи з 2000 року, увага все більше приділяється твердим керамічним покриттям завдяки їхнім багатообіцяючим властивостям і багатом можливим застосуванням. За характером хімічних зв'язків їх можна класифікувати на металеві, ковалентні або іонні тверді матеріали. До металевих твердих матеріалів належать нітриди, бориди та карбіди перехідних металів [40].

Багатошарові покриття на основі нітридів, які зазвичай наносять методом PVD, продемонстрували підвищену довговічність для трибологічних застосувань. Багатошарові шари можна розділити на дві категорії: ізоструктурні багатошарові та неізоструктурні багатошарові. Ізоструктурні багатошарові містять окремі шари, які мають однакову кристалографічну структуру, наприклад TiN/NbN, TiN/VN, TiAlN/ZrN і TiN/CrN. Неізоструктурні багатошарові шари складаються з шарів з різними кристалографічними структурами, такими як TiN/AlN, TiN/TaN і TiN/CN_x, створюючи додатковий бар'єр для руху дислокацій. Крім того, багатошарові супергратки демонструють значне підвищення твердості [37]. Діапазон твердості для більшості багатошарових покриттів становить 30–60 ГПа, і загалом він поступово зменшується, коли температури підвищується вище 500 °C [41].

Незважаючи на інновації в технології термічного напилення, які призвели до майже незначної пористості в мікроструктурі покриття, надійність покриттів термічним напиленням може бути під загрозою через наявність дрібних дефектів, таких як мікротріщини в мікроструктурі покриття. Цю проблему дефектів, поверхневих дефектів і мікротріщин можна подолати за допомогою формування нанокомпозитного покриття, яке має більшу щільність. Нанокомпозитне покриття — це матеріал, що складається принаймні з двох незмішуваних фаз, відокремлених одна від одної областю

розділу. Матеріал повинен містити нанометровий масштаб принаймні в одному вимірі, в якому основний компонент називається матрицею, в якій дисперговані наповнювачі [42].

1.3 Основні параметри покриттів

Оптимізація фізичних, хімічних і механічних властивостей покриття/підкладки сприяє загальному покращенню продуктивності та терміну служби інструментів, компонентів та деталей. Тому дуже важливо точно контролювати основні характеристики покриття, таких як товщина, хімічний склад, структура, морфологія, залишкова напруга та адгезія [43].

1.3.1 Товщина

Оптимізація модифікованої товщини поверхневого шару може досягти найкращих характеристик покриттів для захисту конструкцій. Якщо покриття являє собою дуже тонкий шар, ефект, викликаний його присутністю, легко зникає. Однак, якщо покриття занадто товсте, воно поводить себе як крихкий сипучий матеріал. Товщину покриттів, які використовуються в конструкціях, можна оцінити за рівнянням Мейлінга:

$$t = R \frac{H}{E'},$$

$$\frac{1}{E'} = \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2}$$

де t — товщина покриття, R — параметр шорсткості, H — твердість покриття, E' , E_1 та E_2 — відповідно модуль Юнга еквіваленте, покриття та контртіла. Враховуючи, наприклад, модуль Юнга та значення твердості твердих покриттів і металевих сплавів (контртіло), при високошвидкісному різанні оптимальна товщина покриттів приблизно до 5 мкм. Оптимальна товщина покриття у трибологічних застосуваннях, для яких коефіцієнт тертя був мінімальним складає 1-3 мкм. Зважаючи на використання твердих покриттів у різних конструкційних застосуваннях, товщина покриттів повинна бути обмежена максимум 5 мкм, які, іноді позначають як тонкі плівки.

1.3.2 Структура

Співвідношення атомних радіусів неметалу та перехідного металу приводить до утворення простих структур, головним чином кубічної системи. Однак ця тенденція зменшується зі збільшенням порядкового номеру груп металів у таблиці Менделєєва, які беруть участь у з'єднанні. Деякі методи осадження, такі як напилення, можуть призвести до утворення метастабільних структур (конфігураційно заморожених метастабільних структур). Ці структури містять високу щільність дефектів, що викликає високу залишкову напругу стиснення в покриттях, що може сприяти гарній продуктивності в робочих умовах. Тим не менш, цим метастабільним структурам потрібні високі потенціальні енергії для переходу до рівноважних структур, тобто покриття з метастабільною структурою не повинні зазнавати будь-яких структурних змін під час їх механічного нанесення, інакше вони зруйнуються [43]. Метастабільні структури в певних умовах є аморфними фазами, що впливає на механічні властивості. Кристалічні покриття, як правило, твердіші за аморфні [44].

1.3.3 Хімічний склад

Хімічний склад сильно впливає на механічні властивості покриттів, особливо ті, які залежать від міжатомних сил, таких як модуль Юнга. Таким чином, матеріали з високим модулем Юнга мають високу енергію атомного зв'язку та низьку довжину зв'язку, і модуль Юнга зменшується зі збільшенням типу іонного або металевого зв'язку, присутнього в покриттях. Нітриди і карбіди перехідних металів знайшли широке застосування у виробництві твердих покриттів. Ці типи інтерстиціальних сполук, особливо нітриди металів, мають велику кількість зв'язків між металами та неметалами через гібридизацію sp - та p -орбіталей, і кожна повністю заповнена атомна орбіталь створює від двох зв'язків до шести. Таким чином, ці інтерстиціальні сполуки мають бути висококовалентними, а напрямки зв'язків метал/неметал можуть пояснити їхні модулі Юнга, а також їх крихку поведінку. Поведінка покриттів

при високих температурах тісно пов'язана з їхньою хімічною стабільністю; в основному стійкість до окислення та корозії, що означає стійкість до хімічного розкладання, залежить від стабільності утвореного оксидного шару. Крім того, якщо покриття є хімічно інертним, можливість існування адгезійної взаємодії з контртілом сильно знижується.

1.3.4 Морфологія та розмір зерна

Рухливість адатомів впливає на морфологію покриттів, нанесених напиленням [43]. Низька рухливість адатомів сприяє існуванню покриттів зі стовпчастою морфологією, сформованими вершинами та западинами, які можуть сприяти ефекту затінення та збільшенню шорсткості. Морфологію можна адаптувати шляхом контролю швидкості осадження, температури, тиску та зміщення підкладки. Різні автори запропонували кілька моделей для ідентифікації морфологічного типу покриттів, нанесених напиленням, функції тиску, температури підкладки і зміщення підкладки. Дуже добре відома залежність між твердістю та розміром зерна, і вона виражається, відповідно до Холла [45] і Петча [46], як:

$$H = H_0 + \frac{k}{\sqrt{d}},$$

де H — твердість покриття, H_0 — власна твердість, k — константа матеріалу, d — розмір зерна. Однак нижня межа застосування цього закону ще не до кінця відома. Збільшення твердості зі зменшенням розміру зерна не є винятковим для сипких матеріалів, і це рівняння також можна використовувати в покриттях. Однак рівняння Холла-Петча обмежене одношаровими покриттями з розміром зерна або багатшаровими покриттями з двошаровим періодом більше 10 нм. Для отримання надтвердих покриттів кілька дослідників працювали над нанокристалічними матеріалами, що представляють розміри зерен у діапазоні 10-100 нм. Оцінка розміру зерен у тонких плівках викликає певні проблеми, спричинені артефактами морфології за допомогою растрової електронної мікроскопії, еволюції розміру під час підготовки до спостереження в просвічуючій електронній мікроскопії або

ефектів накладення в його обчисленні за допомогою дифракційних піків.

1.3.5 Шорсткість і морфологія поверхні

Шорсткість покриття істотно впливає на трибологічну поведінку трибосистем. Напилені тонкі плівки повторюють шорсткість поверхні підкладки. Крім того, або висока шорсткість підкладки, або надзвичайно полірована поверхня можуть сприяти зниженню адгезії між покриттям і підкладкою, отже, існує оптимальне значення шорсткості підкладки [43].

1.3.6 Залишкова напруга

Тверді покриття, нанесені напиленням на більш м'які підкладки, можуть мати високі рівні залишкової напруги стиснення, досягаючи таких високих значень, як 10 ГПа. Проте напруга стискання вітається майже у всіх застосуваннях, якщо вона підтримується на не надто високому рівні. Тверді покриття із залишковою напругою стиснення 3 ГПа продемонстрували в деяких застосуваннях найкращі характеристики [47]. Залишкова напруга в покриттях складається з трьох основних типів напруги, названих відповідно до її походження. Першим внеском є епітаксіальне напруження через структурну невідповідність між покриттям і підкладкою. Друге пояснюється процесом зростання покриття, також відомим як власна напруга. І останнє, але не менш важливе, це термічне напруження через невідповідність між коефіцієнтами теплового розширення покриття та підкладки, яке виникає під час процесу охолодження від температури осадження (яка може досягати температур порядку 400°C) до кімнатної температури. Внеском епітаксійної напруги можна знехтувати в порівнянні з іншими джерелами залишкової напруги і припустити, що вона знімається дислокаціями, проте, діючи безпосередньо на межі розділу, вона значно впливає на механічну поведінку покриттів. Таким чином, величина залишкової напруги виражає в основному власну та термічну напруги. Крім того, структурні перетворення, що відбуваються під час або після процесу осадження, також сприяють зміні величини залишкової напруги покриттів.

1.3.7 Твердість

Твердість матеріалів відображає їхню здатність чинити опір пластичній деформації, викликаній вдавненням. Ця властивість залежить від характеристик, описаних раніше, зокрема структури, хімічного зв'язку, розміру зерен, щільності дефектів і залишкової напруги покриттів. Ідеальне тверде покриття повинно бути твердим при низьких і високих температурах. Твердість покриттів можна підвищити утворенням твердих розчинів, осадженням другої фази, нанокристалічністю або осадженням кількох шарів нанометрових розмірів. Твердість також сильно залежить від морфології покриттів. Стовпчаста морфологія покриття зазвичай призводить до нижчих значень твердості, ніж щільна, і також може сприяти анізотропії цієї властивості, яка зазвичай пояснюється переважною орієнтацією росту зерна. Тим не менш, не слід нехтувати впливом залишкової напруги на твердість покриттів, оскільки покриття із залишковими напругами стиснення мають найвищі значення твердості [43].

1.3.8 Модуль Юнга

Модуль Юнга є властивістю, яка меншою мірою залежить від характеристик покриттів (мікроструктури та морфології), але сильно залежить від хімічного складу. Таким чином, нітриди та карбіди з високими значеннями енергії зв'язку, короткою довжиною зв'язку та високим ступенем ковалентності пов'язані з високими модулями Юнга. Майже всі покриття для високоефективних трибологічних застосувань орієнтовані на пошук високої твердості, але не можна нехтувати модулем Юнга. Насправді оптимізація відношення твердості до модуля Юнга, добре відома трибологам і визначена як індекс пластичності (H/E), необхідна для досягнення хороших механічних характеристик. Також індекс пластичності визначається співвідношенням між твердістю, модулем Юнга та коефіцієнтом Пуассона (ν) наступним чином:

$$\partial_H = 1 - 14,3(1 - \nu - \nu^2) H/E.$$

2. МЕТОДИКА СИНТЕЗУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ

2.1 Осадження покриттів

Багатошаровий $WN_x/TiSiN$ та одношарові покриття WN_x і $TiSiN$ були нанесені незбалансованим прямим магнетронним напиленням за допомогою установки промислового напилення Staton Octomag M250 (STATON, s.r.o., Turany, Словаччина), оснащеної W (чистота 99,95 %, 100 x 10 мм) і $Ti_{80}Si_{20}$ (99,50 % чистота, 100 x 10 мм) мішені. В якості підкладок використовували диски з дзеркально полірованої швидкорізальної сталі (AISI M36) діаметром 12 мм. Перед осадженням підкладки очищали ультразвуком в ацетоні, сушили гарячим повітрям і встановлювали на обертовий тримач підкладки. Потім камеру осадження відкачували до тиску 5×10^{-3} Па роторно-лопатевими та турбомолекулярними насосами та нагрівали до температури 300 °C. Далі підкладки травили протягом 30 хвилин у тліючому розряді Ar^+ для видалення поверхневого забруднення при зміщенні підкладки -800 В. Осадження всіх покриттів починалося з нанесення товстого адгезійного шару CrN для збільшення адгезії покриття. Поодинокі покриття WN_x і $TiSiN$, а також багатошарові $WN_x/TiSiN$ були виготовлені за таких параметрів осадження: загальний тиск 0,4 Па, витрати аргону та азоту 90 sccm і 30 sccm відповідно, зсув підкладки -40 В, а цільовий струм 4 А, який прикладався до катодів W і $Ti_{80}Si_{20}$. Багатошаровий $WN/TiSiN$ був нанесений шляхом увімкнення та вимикання мішеневих тиристорів для контролю потоків струму, тоді як час осадження для кожного окремого шару всередині багатошарового шару було встановлено на 60 с. Загальний час осадження для всіх покриттів становив 90 хв. Після осадження зразки охолоджувалися.

Багатошарові покриття WN/MeN (Me = Cr, Zr, Mo, Nb) наносилися методом СА-PVD з використанням модернізованого вакуумно-дугового обладнання «БУЛАТ-6». У якості підкладки використовували нержавіючу сталь X6CrNiTi18-11. Перед осадженням підкладки механічно шліфували, а потім полірували пастою Гойї. Після цього їх очищали ультразвуком в ацетоні, а потім залишкові поверхневі забруднення видаляли бомбардуванням іонами

Ar^+ у вакуумній камері. Різні системи покриттів були виготовлені з використанням п'яти чистих металевих мішеней: W, Cr, Zr, Mo та Nb (99,5% чистоти). Під час процесу осадження робочий тиск становив 0,73 Па, а температура підкладки підтримувалася на рівні 400 °С. Напруга, прикладена до підкладки становила -150 В, а струми дуги були 100 А. Відстань між мішенню і підкладкою була зафіксована на 60 мм. Для кращої адгезії тонкий проміжний шар на межі підкладка/покриття наносили протягом 1 хв. Це був відмінний від вольфраму метал, тобто Cr, Zr, Mo або Nb, залежно від другого шару. Далі багатошарові покриття виготовляли в атмосфері азоту шляхом почергового осадження нанорозмірних шарів WN і CrN, ZrN, MoN або NbN. Загальний час осадження для кожної системи покриття становив 60 хв, а швидкість обертання для всіх підкладок становила 7 об/хв, в результаті чого покриття склалися з 420 шарів.

2.1 Дослідження властивостей

2.2.1 Фазовий склад покриттів

Фазовий аналіз WN_x , TiSiN і WN_x/TiSiN покриттів проводили за допомогою рентгеноструктурного аналізу за схемою Брегга-Брентано ($U = 40$ кВ і $I = 40$ мА) з випромінюванням Co-K α ($\lambda = 1,7903$ Å). Траєкторія падаючого променя складалася з дзеркала паралельного променя з фіксованою програмованою дивергентною щілиною $1/16^\circ$, щілиною Соллера $0,04$ рад і фіксованою маскою 10 мм. Шлях дифрагованого променя був апроксимований детектором PIXcel3D-Medipix3 у режимі відкритого детектора (0D) з паралельним пластинчастим коліматором, щілиною Соллера $0,04$ рад і програмованою антирозсіюючою щілиною $0,5^\circ$. Для вимірювань було обрано інтервал 2θ в діапазоні від 30° до 90° з кроком $0,013^\circ$.

Фазовий склад WN/MeN (Me – Zr, Cr, Mo, Nb) покриттів досліджували методом РСА за схемою Брегга — Брентано (рентгенівський дифрактометр Panalytical Empyrean, $U = 40$ кВ і $I = 40$ мА) з випромінюванням Cu-K α . ($\lambda = 1,5406$ Å). Шлях падаючого променя складався з програмованої дивергентної

щілини ($0,5^\circ$) з фіксованою антирозсіюючою щілиною (1°), нікелевого β -фільтра, щілини Соллера $0,04$ рад і 10 -мм фіксованої маски. Траєкторія дифрагованого променя була апроксимована детектором PIXcel3D-Medipix3 1×1 в режимі 1D лінійного сканування з активною довжиною $3,3482^\circ 2\theta$ і кількістю активних каналів 255 . Рентгенограми отримували в діапазоні 2θ від 20° до 90° з кроком $0,013^\circ$. Залишкові напруги аналізували методом RSA. Для вимірювання залишкових напружень використовувався метод ω - 2θ з випромінюванням Co-K α ($\lambda = 1,78901 \text{ \AA}$) при $U = 40$ кВ і $I = 30$ мА. Траєкторія падаючого променя була апроксимована рентгенівським дзеркалом з паралельним променем із фіксованою маскою 10 мм, фіксованою дивергентною щілиною $0,5^\circ$, щілиною Соллера $0,04$ рад і фіксованою антирозсіюючою щілиною $0,5^\circ$. Для визначення залишкових напружень методом $\sin^2\psi$ були обрані дифракційні площини (311) NbN, MoN, CrN і ZrN при $2\theta = 80^\circ, 80^\circ, 88^\circ$ і 88° відповідно. Діапазони вимірювань були встановлені від 65° до $95^\circ 2\theta$ для (311) NbN та (311) MoN та від 77° до $98^\circ 2\theta$ для (311) CrN та (311) ZrN, з кроком $0,3^\circ$. Модулі пружності, необхідні для розрахунків залишкових напружень, були взяті з вимірювань наноіндентування. Коефіцієнти Пуассона були використані із літератури [31–34].

2.2.2 Морфологія покриттів

Морфологія поперечних перерізів покриттів WN, TiSiN і WN/TiSiN досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа високої роздільної здатності JEOL JSM 7600F у вторинній електронній візуалізації, а для WN/MeN (Me = Cr, Zr, Mo, Nb) покриттів використовували режим зворотного розсіювання електронів. Хімічний склад WN, TiSiN і WN/TiSiN покриттів вивчали методом хвильово-дисперсійної рентгенівської спектроскопії на спектрометрі Oxford Instruments Inca Wave, відкаліброваним за стандартами W, Ti, Si, BN. Для кількісного визначення рентгенівських даних були обрані лінії K α (N, Si, Ti) і M α (W). Перед кількісним аналізом WN/MeN покриттів спектрометр був відкалібрований за стандартами Cr, Zr,

Mo, Nb, W і BN (Micro Analysis Consultants). Для кількісного визначення рентгенівських даних були обрані лінії $K\alpha$ (N і Cr), $L\alpha$ (Zr, Nb і Mo) і $M\alpha$ (W). Поперечні зрізи готували шляхом механічного шліфування та полірування зразків. Загальну товщину багат шарових покриттів вимірювали за допомогою калотесту (Anton Paar Compact CAT2c Calotester) при кімнатній температурі та вологості близько 60%.

2.2.3 Мікроструктура багат шарових покриттів

Мікроструктура WN/NbN покриття вивчалася методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ, JEOL Ltd). Зразок для досліджень був підготовлений за допомогою сфокусованого променя іонів Ga^+ двопробенею растровим електронним мікроскопом Tescan Lyra 3. Кінцева товщина зразку становила менше 50 нм. Стоншення проводили при енергії прискорення 30 KeV. Для мінімізації пошкодження поверхні енергія променя галію була зменшена для тонкого полірування. Зразок WN/MoN був підготовлений за допомогою ПЕМ високої роздільної здатності Nanoanalytik Zeiss Auriga 60 зі сфокусованим іонним променем. Спочатку на поверхню зразка було нанесено багат шаровий захисний шар вуглець/платина розміром $20 \times 2 \times 2$ мкм. Потім були вирізані канавки шириною 1–2 мкм, утворюючи прямокутник. Вони зроблені для зменшення впливу власних напружень шарів з метою запобігання її руйнуванню. Після цього матеріал з обох сторін захисного шару обробляли променями 16 нА і 4 нА при 30 кеВ, поки товщина зразку під захисним шаром не досягла приблизно 1 мкм. На завершальному етапі відбувалося стоншення зразка шляхом зменшенням струмів пучка (від 600 пА до 50 пА при 30 кВ) і остаточне полірування пучком 240 пА при 5 кВ.

Дослідження мікроструктури WN/NbN і WN/MoN покриттів проводили за допомогою TEM JEOL JEM-ARM200CF з подвійною коригованою польовою емісією з атомною роздільною здатністю при 200 кВ у режимах світлого поля (СП), високої роздільної здатності (ВР-ПЕМ), висококутового кільцевого темного поля (HAADF) і атомної роздільної здатності (АР-ПЕМ).

Енергодисперсійну рентгенівську спектроскопію (ПЕМ-ЕДС) проводили з використанням JEOL JED-2300 0,98 стерадіанно-кутового кремнієвого дрейфового детектора (JEOL Ltd). Струм зонда 200 пА та час витримки 0,2 мс/піксель використовували для картографування ПЕМ-ЕДС N, Nb, Mo та W. Результати обробляли за допомогою Gatan DigitalMicrograph® (GMS 3, Gatan, Inc.) та програмного забезпечення CrystBox 1.10 [35].

2.2.4 Механічні та трибологічні властивості покриттів

Механічні властивості WN, TiSiN і WN/TiSiN покриттів (нанотвердість і приведений модуль Юнга) виміряли за допомогою Anton Paar NHT2 тестера з індентором Берковича. Вимірювання проводили при навантаженні 10 мН, часу витримки 5 с, швидкості навантаження та розвантаження 30 мН/хв. Нанотвердість та модуль Юнга були розраховані з кривих навантаження-розвантаження за методом Олівера та Фарра [69]. Глибина вдавнення не перевищувала 10 – 15 % від загальної товщини покриттів. Отримані результати для кожного покриття були середніми значеннями 16 вимірювань (схема 4×4). Для WN/MeN (Me = Cr, Zr, Mo, Nb) покриттів процедура дослідження нанотвердості і модуля Юнга була ідентична, але швидкість навантаження та розвантаження становила 40 мН/хв. Стандартні відхилення були представлені у вигляді планок похибок.

Випробування на подряпини для WN/MeN (Me = Cr, Zr, Mo, Nb) покриттів було проведено для визначення міцності адгезії підкладка/покриття за допомогою пристрою Bruker UMT Tribolab, налаштованого на конфігурацію тесту на подряпини з індентором типу Роквел-С. Навантаження, прикладене перпендикулярно до поверхні, лінійно зростало від 0 до 60 Н зі швидкістю 10 Н/мм. Швидкість і відстань ковзання становили 0,1 мм/с і 6 мм відповідно. Детальне дослідження перших тріщин і розшарувань з визначенням критичних навантажень було проведено за допомогою РЕМ. Адгезію системи покриття WN/NbN до основи було додатково досліджено тестом Даймлер-Бенца (твердомір Škoda RB-1). Індентором Роквел-С наносили відбитки на

вільну поверхню покриттів при навантаженні 1500 Н; час витримки було встановлено на 10 с. Крім того, характер тріщин навколо відбитків оцінювали за допомогою РЕМ відповідно до стандарту VDI 3198.

Коефіцієнт тертя і зносостійкість вивчали за допомогою випробувань куля на диску (Bruker UMT Tribolab Tribometer). Контртілом була кулька Al_2O_3 діаметром 5 мм. Воно ковзало по покриттю протягом 1080 с при нормальному навантаженні 10 Н і швидкості 300 об/хв. Загальна відстань ковзання склала 85 м, а радіус доріжки зносу – 2,5 мм. Всі випробування проводилися при кімнатній температурі і вологості 60%. Швидкість зносу, W , була розрахована за допомогою наступного рівняння відповідно до стандарту ASTM G99-17:

$$W = V / (F_p \cdot L),$$

де V —об'єм зношеного матеріалу, F_p — нормальне навантаження, L — відстань ковзання. Одиниця вимірювання швидкості зношування mm^3/Hm . Об'єм зносу вимірювали з використанням ого лазерного мікроскопу Zeiss LSM 700 LSCM.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1 Хімічний склад

Хімічний склад одношарових покриттів WN_x і $TiSiN$ і багатшарових $WN_x/TiSiN$, отриманий ХДС-аналізом, наведено в табл. 3.1. Очевидно, що низька концентрація азоту (8,6 ат. %) у покритті WN_x пов'язана з низьким парціальним тиском азоту. Концентрації кремнію в покриттях $TiSiN$ і $WN_x/TiSiN$ значно нижчі порівняно з мішенню. Цей ефект викликаний ефектом перемішування композиції, який базується на різниці в іонізуючих станах металевих елементів і кремнію [19, 48]. Покриття $TiSiN$ і багатшарові $WN_x/TiSiN$ дещо перевищують стехіометричну концентрацію азоту.

Таблиця 3.1. Хімічний склад покриттів WN_x , $TiSiN$ та $WN_x/TiSiN$ в ат.%

Покриття	Концентрація, ат%			
	W	Ti	Si	N
WN_x	91.4	-	-	8.6
$TiSiN$	-	34.6	8.1	57.3
$WN_x/TiSiN$	26.4	16.2	1.8	55.6
WN_x	91.4	-	-	8.6

Хімічний склад WN/MeN ($Me = Zr, Cr, Mo, Nb$) багатшарових покриттів представлений у таблиці 3.2. Метод ХДС достатньо точний для виявлення легких елементів, таких як N, з похибкою вимірювання близько 1 ат.% і високою спектральною роздільною здатністю [49]. Багатшарові покриття мали майже однаковий вміст W і N, за винятком WN/CrN , яке містило високу концентрацію вольфраму (37,3 ат.%). Така особливість може бути викликана процесом повторного розпилення через значні відмінності в кінетичних енергіях і розмірах іонів W і Cr.

Таблиця 3.2. Хімічний склад WN/MeN (Me = Zr, Cr, Mo, Nb) багат шарових покриттів

Coating	Концентрація, ат%					
	W	N	Cr	Mo	Nb	Zr
WN/CrN	37.3	51.4	11.3	-	-	-
WN/MoN	26.4	54.2	-	19.4	-	-
WN/NbN	27.2	52.4	-	-	20.4	-
WN/ZrN	26.4	52.4	-	-	-	21.2

3.2 Морфологія поперечних перерізів

На рис. 3.1 показано морфологію поперечного перерізу покриттів WN_x і TiSiN і багат шарового $WN_x/TiSiN$. Середня товщина покриття WN_x становить $1,76 \pm 0,06$ мкм (рис. 3.1a). Середня товщина адгезійного шару CrN становить $0,61 \pm 0,04$ мкм. Поперечний переріз покриття характеризується щільною стовпчастою морфологією. Товщина покриття TiSiN та проміжного шару CrN становить $0,92 \pm 0,02$ мкм та $0,98 \pm 0,01$ мкм відповідно. Морфологія поперечного перерізу покриттів TiSiN сильно залежить від вмісту кремнію. Загалом, покриття TiN демонструє типову стовпчасту структуру. Однак покриття TiN із додаванням кремнію демонструють гладкі поперечні перерізи, типові для твердих нанокompозитних покриттів (рис. 3.1b). Багат шарові $WN_x/TiSiN$ покриття характеризується чітко вираженою шаруватою щільною стовпчастою структурою (рис. 3.1c). $WN_x/TiSiN$ складається з чергування шарів темнішого TiSiN і світлішого WN_x . У зворотному електронному зображенні важчі елементи можуть розсіювати первинні електрони сильніше, ніж легкі елементи [50]. Таким чином, більш важкі елементи виглядають яскравіше. Багат шарове покриття складається з 12 шарів WN_x і 12 шарів TiSiN. Середня загальна товщина $WN_x/TiSiN$ становить $1,29 \pm 0,03$ мкм із середньою загальною товщиною адгезійного шару приблизно $0,72 \pm 0,02$ мкм. Товщина шарів WN_x та TiSiN становить $53,1 \pm 2,3$ нм та $28,1 \pm 1,7$ нм.

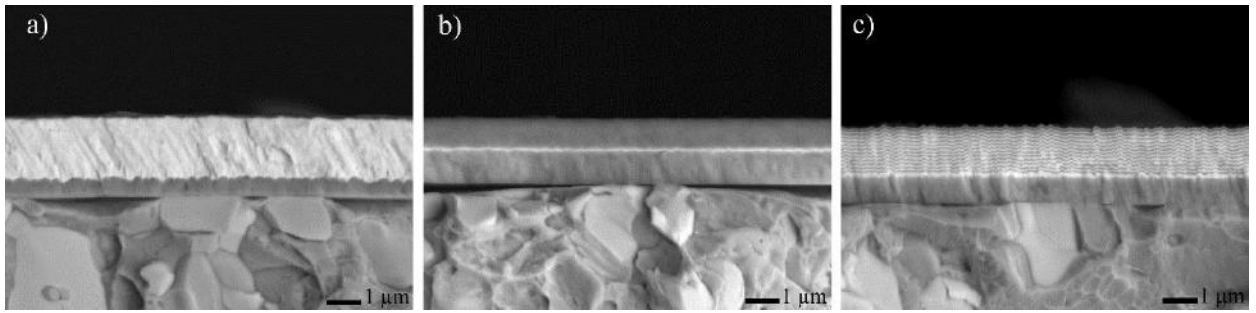


Рисунок 3.1 – Морфологія поперечних перерізів WN_x , $TiSiN$ і $WN_x/TiSiN$ покриттів

Середній період бішару (Λ) становить $86,4 \pm 2,9$ нм. Крім того, у всіх зразках не було помічено жодних тріщин на межі підкладка-покриття, що загалом свідчить про хорошу адгезію покриттів до підкладки.

Морфології поперечного перерізу покриттів WN/ZrN , WN/CrN , WN/MoN і WN/NbN представлені на рис. 3.2. Усі багат шарові шари демонструють чітко виражену шарувату щільну стовпчасту структуру. Світлі шари відносяться до WN , а темні – до MeN ($Me = Zr, Cr, Mo, Nb$). Вставки на рис. 3.2 показують збільшені РЕМ-зображення з вимірними двошаровими періодами (Λ). Таким чином, покриття мали різну Λ : 14,5 нм (WN/CrN), 15,3 нм (WN/MoN), 20 нм (WN/ZrN) та 21,1 нм (WN/NbN). Відповідно загальна товщина покриттів становила від 4,7 мкм до 5,6 мкм. Зменшення товщини бішару багат шарових покриттів, нанесених з катодів Cr і Mo , можна пояснити різницею кінетичних енергій іонів, що утворюються під час випаровування катодної дуги. Його відмінною особливістю є утворення іонів з високими енергіями від 20 до 200 еВ [51]. Серед п'яти чистих металевих катодів, які використовуються для синтезу покриттів, Zr , Nb і W утворюють іони з близькими значеннями енергії. Проте іони Cr і Mo суттєво відрізняються від W ($E_{Cr} = 71,6$ еВ, $E_{Mo} = 149$ еВ, $E_W = 117$ еВ) [52]. Цей факт може спричинити повторне розпилення та змішування елементів під час осадження, що приводить до зменшення товщини бішару.

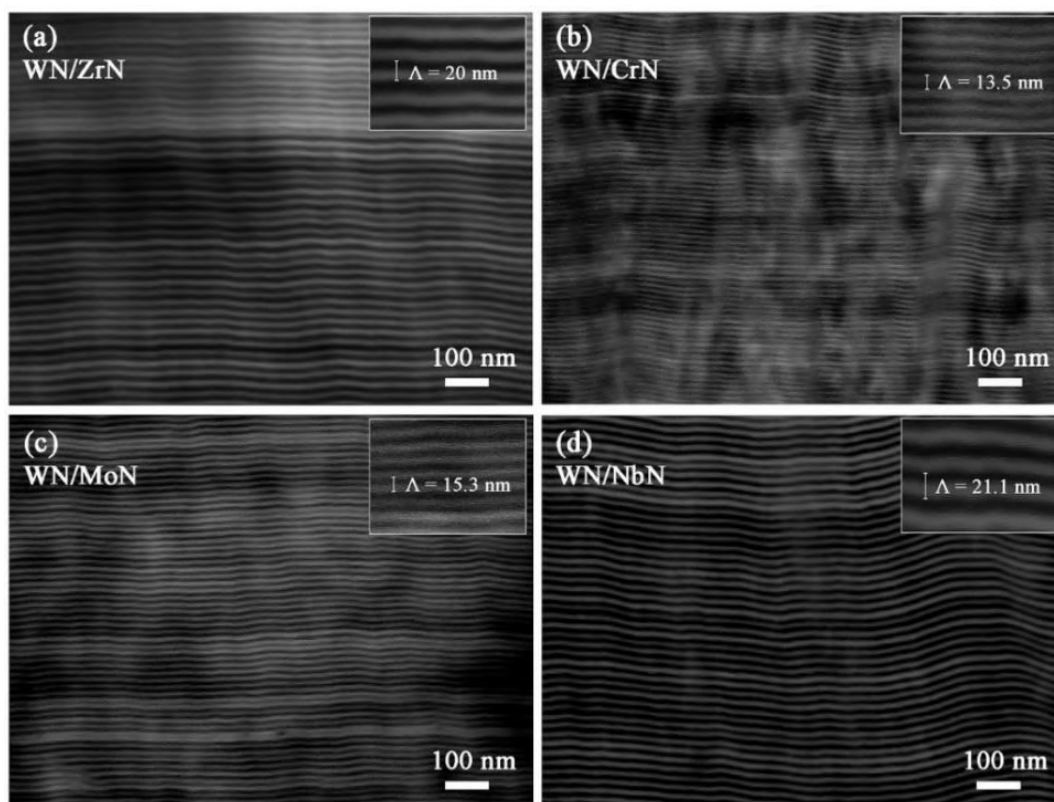


Рисунок 3.2 – РЕМ зображення поперечного перерізу систем багатошарових покриттів на основі WN. Товщини бішарів представлені у вставках

3.3.3 Структура покриттів

Типові рентгенограми одношарових покриттів WN_x і $TiSiN$, а також багатошарових $WN_x/TiSiN$ проілюстровано на рис. 3.3. Раніше було показано, що вміст азоту сильно впливає на фазовий склад покриттів WN. Полкар та ін. продемонстрували, що фазовий склад покриттів WN_x змінюється від об'ємноцентрованого кубічного W ($x < 0,09$) до комбінації об'ємноцентрованого кубічного W і гранецентрованого кубічного W_2N ($0,12 < x < 0,15$), а потім до однофазного гранецентрованого кубічного W_2N ($x > 0,3$) і, нарешті, до гексагонального щільно упакованого WN ($x > 0,55$) [33]. Результати PCA виявили той факт, що покриття WN_x складається з об'ємноцентрованої кубічної фази W (ICSD 98-065-3433) з наявністю (110), (200), (211) і (200) дифракційних піків. Однак видно, що дифракційні піки явно розширені. Ймовірно, це може бути пов'язано з наявністю високих залишкових

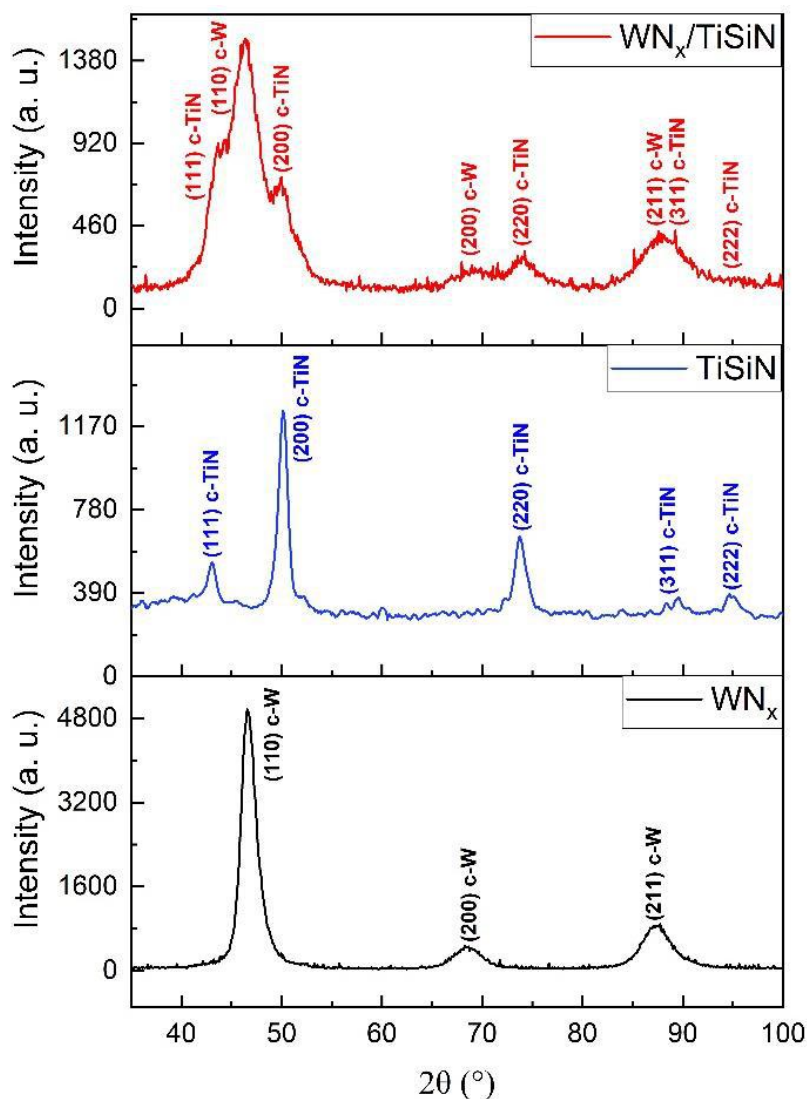


Рисунок 3.3 – Рентгенограми від покриттів WN_x , TiSiN і $WN_x/TiSiN$

напружень у покритті та подрібненням зерен. Крім того, дифракційні піки трохи зміщені в бік більших кутів, що також може бути пов'язано з наявністю високих залишкових напружень. Покриття TiSiN складалося з гранецентрованої фази TiN (ICSD 98-064-4770) з дифракційними піками (111), (200), (220), (311) і (222). Рефлекси були трохи зміщені у бік менших кутів дифракції. Це може бути пов'язано з частковим заміщенням Ti атомами Si в кристалічній решітці фази TiN. Хоуска та ін. продемонстрували, що максимальний вміст Si, який може бути включений у кристалічну решітку TiN, становить 4 ат. %. Вище цього значення відбулося утворення аморфної фази SiN [53]. Крім того, при концентрації Si вище 10 ат. % з'являються дуже широкі дифракційні піки, які пов'язані з низьким ступенем

кристалічності [18, 54, 55]. За результатами аналізу WDS концентрація Si в одношарових TiSiN і багатшарових W_N /TiSiN покриттях становить 8,1 ат.% і 1,8 ат.% відповідно. Фаза Si_3N_4 не була виявлена PCA через її аморфний характер [7,8,10,18,20]. Можна зробити висновок, що W_N /TiSiN виявив таку саму кристалічну структуру, яка була представлена в одношарових покриттях, а саме ОЦК фазу W (ICSD 98-065-3433) і ГЦК фазу TiN (ICSD 98-064-4770). Різниця між параметрами решітки двох окремих шарів (згідно з базою даних ICSD, для a_W і a_{TiN} становить 3,159 нм і 4,244 нм відповідно) сприяє розширенню дифракційних піків. Крім того, наявність градієнтної межі між окремими шарами в багатшаровій конструкції також сприяє розширенню дифракційних піків [18].

XRD-спектри наноструктурованих покриттів WN/MeN (Me = Zr, Cr, Mo та Nb) представлені на рис. 3.4. Фазовий аналіз показав, що спільний для всіх багатшарових WN шар має ГЦК фазу W_2N типу NaCl. (JCPDF 00-025-1257). Однофазна ГЦК структура в нітриді вольфраму може утворюватися при 30 ат.% < N < 55 ат.%. Таким чином, це добре узгоджується з результатами цього дослідження. Однак другий відмінний від WN шар нітриду був унікальним для кожної системи покриття. Що стосується структури другого шару, покриття можна приблизно класифікувати на дві групи: (i) WN/ZrN і WN/CrN (рис. 3.4a), (ii) WN/MoN і WN/NbN (рис. 3.4b).

Загальною тенденцією, притаманною першій групі багатшарових покриттів, було ізоструктурне зростання при осадженні. Результати XRD показали, що шари CrN та ZrN, як і WN, мали структуру NaCl-ГЦК $Fm\bar{3}m$. Спектри на рис. 3.4a показали (111), (200), (220) і (311) дифракційні піки CrN (#225, $Fm\bar{3}m$, JCPDS 11-0065), ZrN (#225, $Fm\bar{3}m$, JCPDS 35-0753) і фази W_2N (#225, $Fm\bar{3}m$, JCPDS 25-1257).

У покритті WN/ZrN пік (311) був дещо більш домінуючим, але сильної переважної орієнтації не спостерігалось. Однак WN/CrN мав помітну (200) текстуру. Через подібні параметри решітки (невідповідність 0,45%) піки CrN і W_2N перекривалися на рентгенограмі. Навпаки, фази, що відносяться до

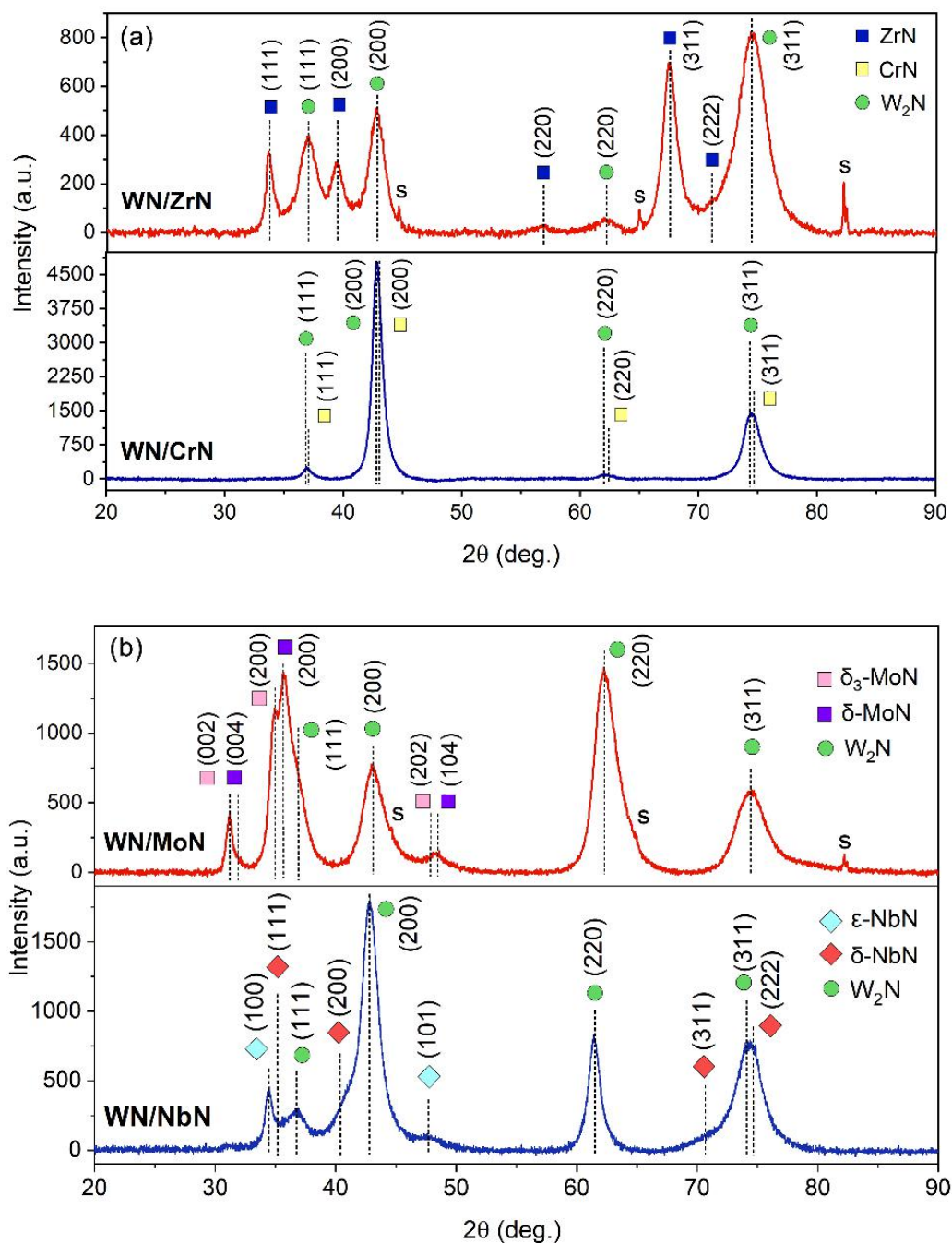


Рисунок 3.4 – Рентгенограми від багат шарових покриттів на основі WN:
 (a) WN/CrN та WN/ZrN; (b) WN/MoN і WN/NbN

покриття WN/ZrN, були чітко розділені, оскільки різниця між параметрами ГЦК ґраток становила близько 8,1%. Крім того, дифракційні піки були зміщені в бік менших кутів. Однією з причин цього можуть бути внутрішні напруги, які виникли в процесі осадження. Іншим поясненням є залишкова напруга стиснення, викликана невідповідністю коефіцієнтів теплового розширення

(КТР) підкладки з нержавіючої сталі та покриття, а також між різними бінарними шарами кераміки. Покриття WN/CrN і WN/ZrN створили залишкові напруги стискання приблизно $-7462,7 \pm 245,5$ МПа та $-4865,6 \pm 306,6$ МПа. Більш незначні зсуви рефлексів в бік менших кутів 2θ спостерігалися в площинах (200) і (111) ZrN і W₂N відповідно. Це може бути викликано наслідками дефектів упаковки та деформації решітки.

Відмінною рисою багат шарових покриттів, що входять до другої групи, є полікристалічна структура, що складається з ГЦК та гексагональної фаз у шарах MoN та NbN. Однак шар WN в обох системах покриття мав лише ГЦК структуру. Варіації фазового складу (кубічний, гексагональний, тетрагональний) в основному характерні для нітридів перехідних металів V і VI груп [56].

Покриття WN/MoN складалося з ГЦК-W₂N, гексагонального δ -MoN (№ 162, P $\bar{3}$ 1m) [57] і δ 3-MoN (№ 186, P63mc) [58] і ГЦК-Mo₂N (№ 225, Fm $\bar{3}$ m) [49, 59] фаз (рис. 3.4b). PCA не виявив кубічного γ -Mo₂N, але більш детальне дослідження ПЕМ з високою роздільною здатністю довело його присутність. Високий тиск азоту означає велику кількість атомів азоту. Згідно з аналізом WDS, вміст азоту становив близько 54,2 ат.%, що більше сприяло утворенню стехіометричних гексагональних фаз MoN [60]. Усі піки були зміщені в бік менших кутів дифракції, що свідчить про збільшення параметрів ґратки фаз δ 3-MoN і δ -MoN до значень: $a = 5,91 \text{ \AA}$, $c = 5,729 \text{ \AA}$ та $a = 5,787 \text{ \AA}$, $c = 5,622 \text{ \AA}$, відповідно. Надлишок азоту в ґратках призводить до їх розширення, що призводить до більших напружень стискання [61]. Покриття мало залишкову напругу приблизно $-7226,2 \pm 618,8$ МПа.

Покриття WN/NbN утворило фази ГЦК W₂N, ГЦК δ -NbN (#225, Fm $\bar{3}$ m, JCPDS 74-1218) і гексагональний ϵ -NbN (#194, P63/mmc, JCPDS 89-4757) [62]. Шар NbN демонстрував нанокompозитну структуру, як спостерігалося в [63]. Нанокompозит – це багатофазний матеріал, в якому одна з фаз має один, два або три виміри менше 100 нм [64]. Наприклад, матеріал може складатися з комбінації нанозерен з різними кристалографічними орієнтаціями та/або

різними фазами [65]. Згідно з дослідженням цих кристалічних структур, найближчі атоми Nb розташовані ближче один до одного в ϵ -NbN порівняно з NbN типу NaCl, а гексагональна решітка виявляється більш стабільною [66, 67]. Параметри осадження сприяли утворенню фази W_2N з текстурою (200), ϵ -NbN з (100) і δ -NbN з (200) переважною орієнтацією. Лі та ін. [64] досліджували покриття NbN з такою ж нанокompatитною структурою, що демонструвала підвищену в'язкість і твердість. За рентгенограмою WN/NbN параметри ґратки фаз W_2N та ϵ -NbN збільшено до $4,22 \text{ \AA}$ та $a = 3,005 \text{ \AA}$, $c = 11,3 \text{ \AA}$ відповідно. Тим часом кубічна ґратка δ -NbN зменшилася до значення $4,344 \text{ \AA}$. Останнє проявляється у незначному зсуві дифракційних піків у бік більших кутів. Такі зміни в положеннях піків можуть бути спричинені термічними напругами та залишковою деформацією після іонного бомбардування під час осадження [60]. Згідно з вимірюваннями $\sin^2\psi$, покриття NbN мало стискаючі залишкові напруги близько $-9235,6 \pm 233,1 \text{ МПа}$.

3.3.4 Мікроструктура покриттів на основі WN

На рис. 3.5 представлено зображення ПЕМ з високою роздільною здатністю і HAADF РПЕМ поперечного перерізу багат шарового покриття WN/NbN. З точки зору кристалографії, оцінка швидкого перетворення Фур'є (FFT) ПЕМ WN шару (рис. 3.5b) виявила кристаліт ГЦК фази W_2N , орієнтованої вздовж осі [100]. Шари NbN навпаки склалися як з гексагональної ϵ -NbN, так і з ГЦК δ -NbN фаз. На рис. 3.5a,b представлено кристаліти ГЦК δ -NbN, орієнтовані вздовж осей $[11\bar{0}]$ і [100], а на рис. 3.5c показано картину FFT гексагональної фази ϵ -NbN, орієнтованої вздовж осі $[112\bar{0}]$. У обох шарах WN і NbN кристаліти ГЦК демонстрували два типи осей: $\langle 110 \rangle$ і $\langle 100 \rangle$, однак через обрану орієнтацію $\langle 110 \rangle$ зразка ПЕМ кристаліти $\langle 110 \rangle$ NbN і $\langle 110 \rangle$ W_2N переважали. На рис. 3.5d показано більш детальне зображення HAADF РПЕМ з атомною роздільною здатністю, отримане від фази ГЦК δ -NbN. На зображенні показано стовпці атомів Nb, розташованих у

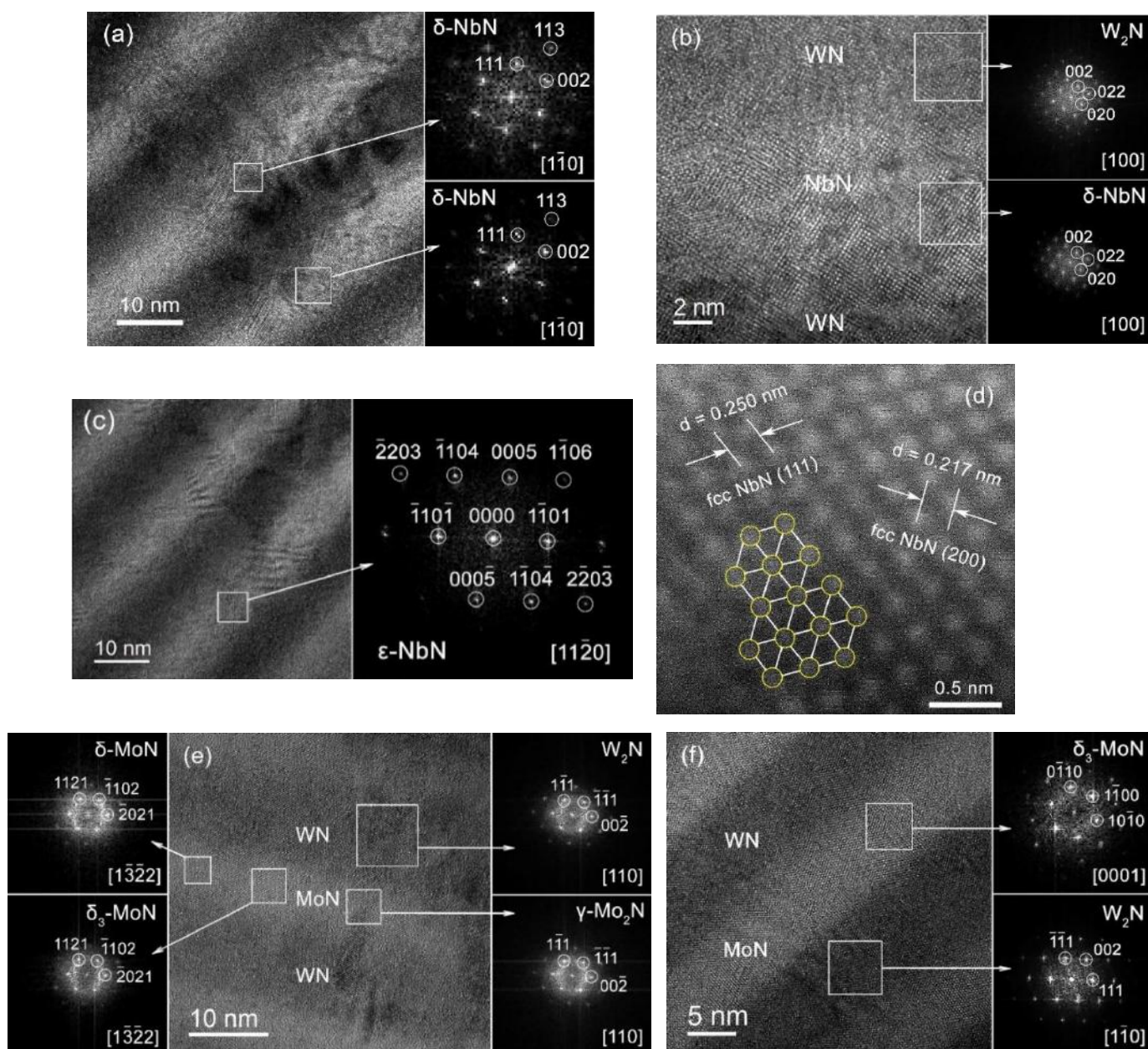


Рисунок 3.5 – ПЕМ зображення поперечного перерізу WN/NbN з відповідними результатами FFT від різних шарів, що відповідають (a) осі $[11\bar{0}]$ δ -NbN, (b) осі $[100]$ фаз W_2N та δ -NbN, а також (c) осі $[112\bar{0}]$ гексагонального ϵ -NbN. (d) HAADF РПЕМ-зображення стовпців атомів Nb в ґратці ГЦК δ -NbN, орієнтованої вздовж напрямку $\langle 110 \rangle$. Поперечні перерізи WN/MoN з відповідними результатами FFT, що містять (e) гексагональні δ -MoN і δ_3 -MoN фази, а також кубічні γ -Mo₂N і W_2N фази; (f) вісь $[0001]$ фази δ_3 -MoN і вісь $[11\bar{0}]$ ГЦК W_2N

псевдошестикутниках, що узгоджується з $\langle 110 \rangle$ -орієнтованим δ -NbN. Виміряні міжплощинні відстані ГЦК-NbN були такими: $d_{200} = 0,217$ нм і $d_{111} = 0,250$ нм, що підтверджує результати РСА.

Типова мікроструктура СА-PVD WN/MoN покриттів, досліджена ПЕМ з високою роздільною здатністю, представлена на рис. 3.5 e,f. Можна чітко розрізнити окремі шари, що чергуються. Аналіз результатів швидкого перетворення Фур'є підтвердив дані РСА. Шар WN складався з кубічної фази W_2N , подібно до зразка WN/NbN. Проте шар MoN мав нанокмпозитну структуру, представлену трьома кристалічними фазами: ГЦК γ -Mo₂N і двома гексагональними фазами, δ -MoN і $\delta 3$ -MoN. Кубічний нітрид молібдену не був виявлений на рентгенограмах через малу кількість.

3.3.5 Механічні та трибологічні властивості

Нанотвердість та модуль Юнга WN_x , TiSiN та $WN_x/TiSiN$ покриттів наведено на рис. 3.6. Значення твердості одношарових покриттів WN_x та TiSiN становлять $29,4 \pm 1,6$ ГПа та $25,1 \pm 2,4$ ГПа відповідно. Багатошарова архітектура покриттів має твердість $28,5 \pm 3,5$ ГПа. Значення модуля Юнга одношарових покриттів WN_x і TiSiN становлять $345,8 \pm 13,9$ ГПа і $295,2 \pm 19,4$ ГПа відповідно. Багатошарове покриття характеризується модулем пружності $328,0 \pm 27,0$ ГПа.

Раніше було виявлено, що ефект зміцнення багатошарового дизайну базується на відмінностях між модулем Юнга відповідних одношарових покриттів [28]. Вважається, що значна різниця між модулями Юнга покриттів WN_x ($345,8 \pm 13,9$ ГПа) і TiSiN ($295,2 \pm 19,4$ ГПа) є одним із головних факторів підвищення твердості багатошарового покриття. Крім того, руху дислокацій перешкоджають межі зерен всередині $WN_x/TiSiN$, що призводить до накопичення дислокацій. Тоді цей процес може підвищити межу текучості, що призведе до підвищення твердості багатошарового матеріалу [68]. На рис. 3.7 показано співвідношення H_{IT}/E_{IT} і H_{IT}^3/E_{IT}^2 покриттів WN_x , TiSiN і $WN_x/TiSiN$. Співвідношення H_{IT}/E_{IT} вважається важливим параметром при

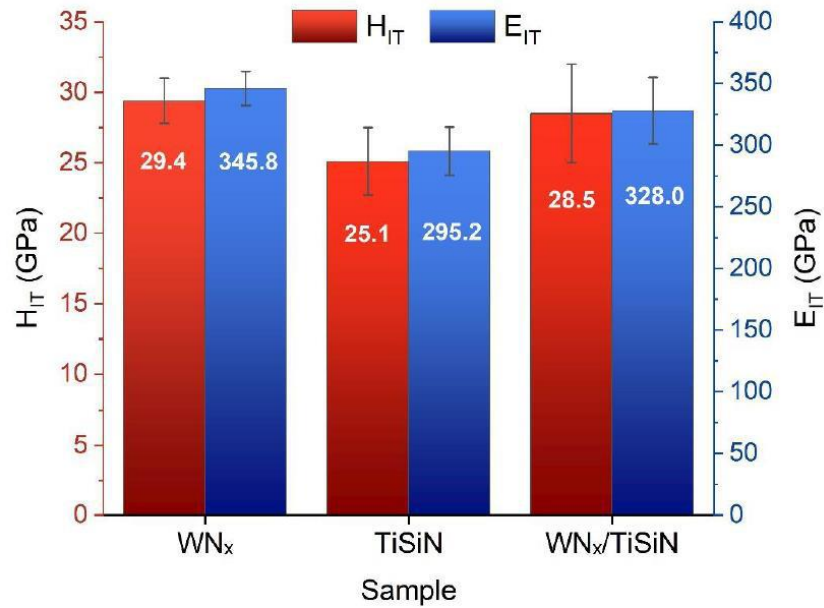


Рисунок 3.6 – Твердість (H_{IT}) і модуль пружності (E_{IT}) покриттів WN_x , TiSiN і $WN_x/TiSiN$

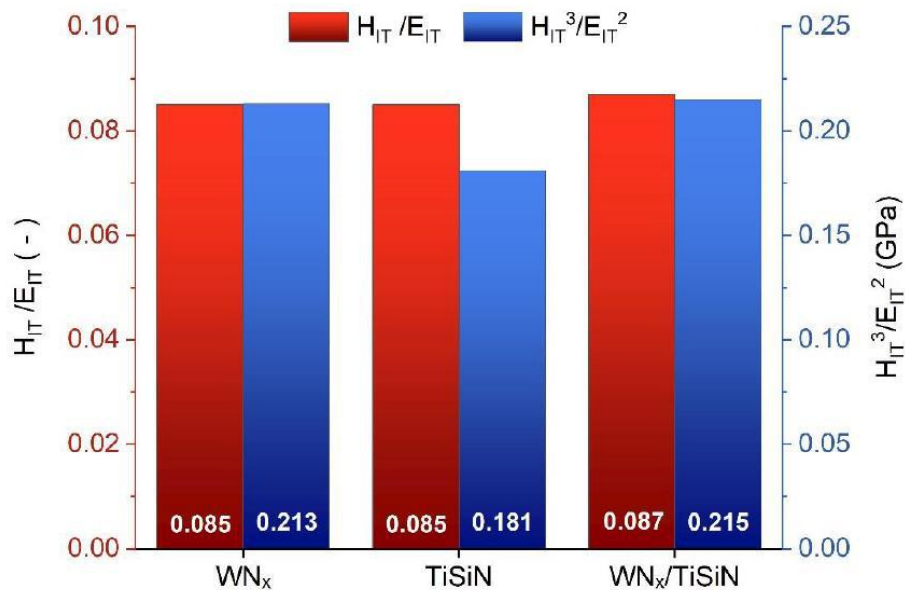


Рисунок 3.7 – Співвідношення H_{IT}/E_{IT} і H_{IT}^3/E_{IT}^2 для WN_x , TiSiN і $WN_x/TiSiN$ покриттів

оцінці властивостей пластичності та міцності покриттів, таких як розтріскування та абразивне зношування [69].

Співвідношення H_{IT}/E_{IT} одношарових WN_x і TiSiN та багатошарового $WN_x/TiSiN$ покриттів становить 0,085, 0,085 і 0,087 відповідно. Очевидно, що

найбільше значення параметру H_{IT}/E_{IT} демонструє саме багат шарова архітектура серед усіх аналізованих покриттів. Іншим важливим параметром є відношення H_{IT}^3/E_{IT}^2 , яке пов'язане зі стійкістю покриттів до пластичної деформації [68, 70]. Багат шарове $WN_x/TiSiN$ покриття демонструє максимальне значення цього параметра (0,215 ГПа).

Значення нанотвердості, модуля Юнга і співвідношення H/E для WN/MeN ($Me = Zr, Cr, Mo, Nb$) покриттів представлені на рис. 3.8. Повідомляється, що твердість ГЦК- W_2N становить близько 24 ГПа [22]. Тому всі системи покриттів продемонстрували підвищену твердість у діапазоні від $33,3 \pm 1,7$ ГПа до $37,3 \pm 2,4$ ГПа. Таку поведінку можна пояснити змішаним характером зв'язків у нітридах перехідних металів [56]. У таких бінарних нітридах виникають три зв'язки в різних пропорціях: металевий ($Me-Me$), іонний (обумовлена перенесенням заряду між Me і N) і ковалентний ($Me-N$) компоненти [71]. Ці зв'язки в основному визначають властивості покриття. Наприклад, висока твердість пояснюється сильною ковалентною складовою. Проте матеріали з переважаючим ковалентним зв'язком виявляються крихкими. Це призводить до швидкого розтріскування, відколювання та деградації. Тому очікується, що нітриди перехідних металів з оптимальним співвідношенням між ковалентними та металевими компонентами матимуть покращені трибомеханічні властивості. Крім того, твердість багат шарових покриттів на основі WN , що перевершує зазначені відповідні одношарові покриття, також може бути пов'язана з багат шаровою архітектурою. Нанорозмірні шари демонструють збільшення об'ємної частки меж зерен, що відноситься до зміцнення Холла–Петча. Крім того, чергування шарів з різними властивостями забезпечує утворення численних меж розділу між шарами, що перешкоджають руху дислокацій і поширенню тріщин [72, 73]. Зміцнення виникає внаслідок когерентних деформацій у присутності кристалічних прошарків і через різницю модулів зсуву між різними фазами, тобто зміцнення за Келером [74, 75].

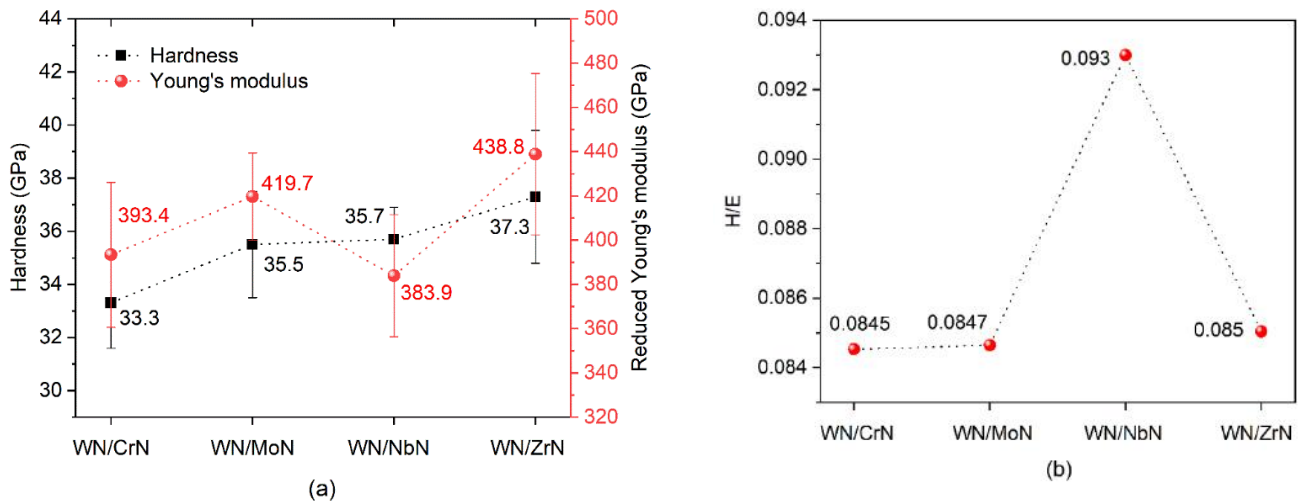


Рисунок 3.8 – (а) Твердість і модуль Юнга, (b) співвідношення Н/Е систем багат шарових покриттів на основі WN

Серед чотирьох багат шарових шарів на основі WN WN/NbN продемонстрував найкращі механічні властивості: високу твердість ($35,7 \pm 1,2$ ГПа) у поєднанні з найнижчим модулем Юнга ($383,9 \pm 27,6$ ГПа) (рис. 3.8a). Модуль Юнга є важливою властивістю матеріалу, що характеризує його міцність. У той час як підвищена твердість є бажаною для високоефективних покриттів, що використовуються для трибологічних застосувань, модуль Юнга має бути достатньо низьким, щоб підвищити стійкість до деформації. Отже, покриття з низьким модулем Юнга та високим співвідношенням Н/Е приблизно 0,1 вважаються еластичними. Ці умови були виконані у випадку багат шаровості WN/NbN, що проявилось у високому значенні співвідношення Н/Е 0,093 (рис. 3.8b). Таким чином, очікується, що ця система покриття матиме підвищену стійкість до розтріскування та чудові характеристики зношування. Описані результати можна пояснити ефектом нанокompatитної природи шарів NbN, що складаються з двох нанокристалічних фаз (гексагональної та кубічної) [63, 73]. Фаза δ' -NbN має вищий рівень ковалентності порівняно з кубічною. Було встановлено, що завдяки ковалентному характеру гексагональна структура має підвищену твердість [76]. Було виявлено, що обчислення тиску Коші (c12-c44) для певного матеріалу може надати інформацію про його міцність. Від'ємні

значення вказують на більш крихкий характер матеріалу. Навпаки, позитивні значення означають, що він більш пластичний [77]. Тиск Коші для фаз δ -NbN і δ' -NbN був позитивним, що означає, що вони повинні бути міцними і пластичними. Однак кубічна структура з більшою кількістю дислокаційних систем ковзання продемонструвала вищу пластичність порівняно з гексагональною NbN [63]. Таким чином, нанокмпозитна структура, що складається з цих двох фаз у шарах NbN, і багатошарова архітектура покриттів WN/NbN надає їм покращену еластичність і стійкість до розтріскування.

На рис. 3.9 представлена міцність адгезії багатошарових покриттів на основі WN до підкладки з нержавіючої сталі. Тест на подряпини – це широко використовуваний метод дослідження адгезії покриття, важливого параметра для трибологічних застосувань. Три критичні навантаження (L_{c1} , L_{c2} , L_{c3}) були виміряні для оцінки міцності зчеплення. Їх слід інтерпретувати наступним чином: навантаження L_{c1} відповідає зародженню першої тріщини, L_{c2} визначає перше розшарування покриття, а L_{c3} вказує на руйнування покриття. Шорсткість поверхні, механічна міцність і матеріал підкладки безпосередньо впливають на значення критичного навантаження [59]. Чжан та ін. [56] продемонстрували, що твердий CrN, синтезований на м'якій нержавіючій сталі 316 L, продемонстрував найнижчу адгезійну міцність порівняно з твердішою швидкорізальною сталлю та підкладками з цементованого карбїду через безперервну пластичну деформацію підкладки. У цьому дослідженні ми спостерігали подібні результати для твердих багатошарових покриттів на основі WN завдяки впливу набагато м'якшої підкладки.

Детальне дослідження виникнення першої тріщини (L_{c1}) і розшарування (L_{c2}) у багатошарових шарах на основі WN добре корелювало з обговорюваними вище висновками (рис. 3.9, ліва частина). Згідно з результатами тесту на подряпини, загальне руйнування покриттів WN/ZrN, WN/CrN, WN/MoN і WN/NbN було зафіксовано при таких значеннях L_{c3} : 11,4 Н, 15,0 Н, 15,1 Н і 24,2 Н, відповідно. Отже, багатошаровий WN/NbN продемонстрував найкращу адгезію до підкладки, що очікувалося на основі

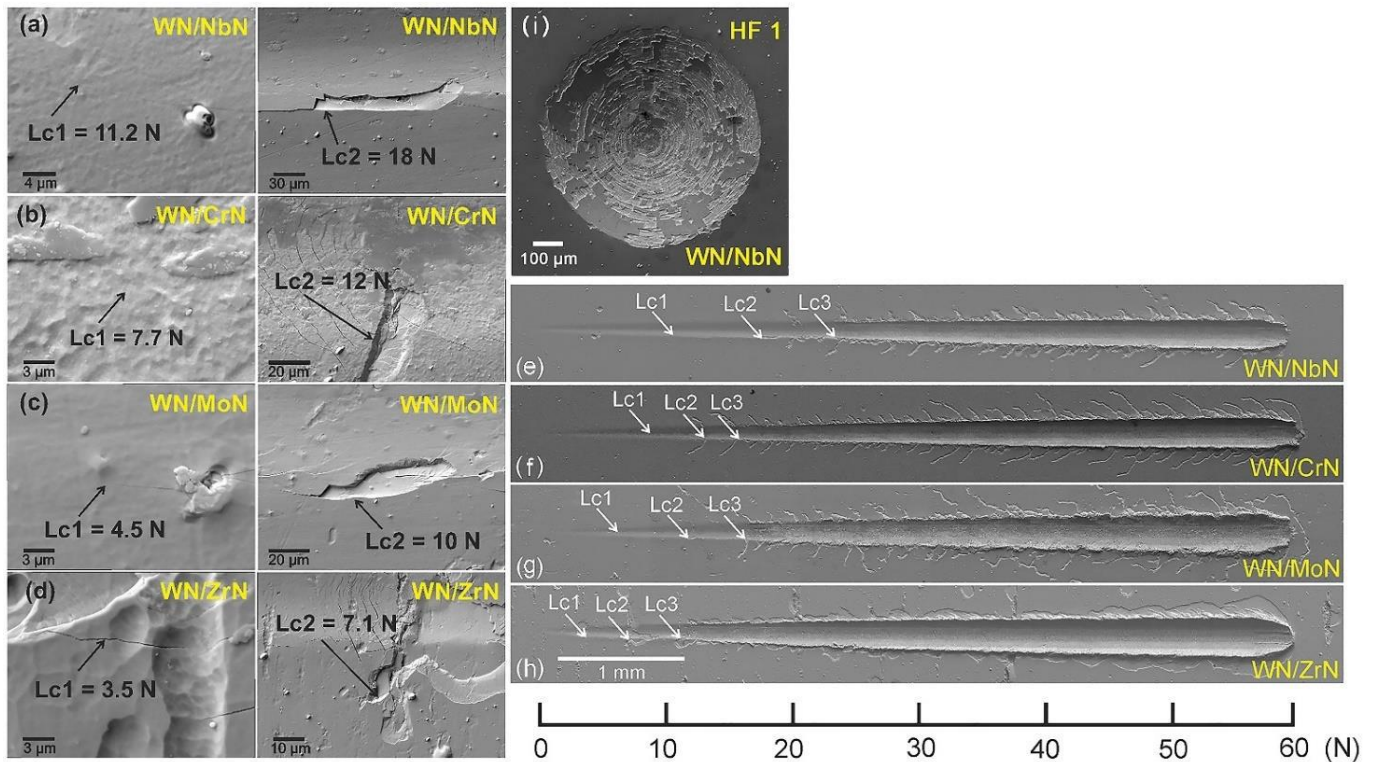


Рисунок 3.9 – Міцність адгезії WN/MeN (Me = Cr, Zr, Mo, Nb) багат шарових покриттів до підкладки з нержавіючої сталі: (a–d) (зліва направо) детальні РЕМ зображення першої тріщини та першого розшарування; (e–h) – загальний вигляд подряпин; (i) РЕМ-зображення місця вдавнення в зразку WN/NbN після тесту на адгезію Даймлер-Бенца

високих механічних властивостей і низької шорсткості поверхні. Так само покриття WN/ZrN з найвищою шорсткістю показало найгірші результати. Було виявлено, що тиск Коші, який описує кутові характеристики хімічних зв'язків, мав від'ємні значення для ZrN, що свідчить про крихку поведінку.

Крім того, пошкодження покриття може бути спричинене різницею в значеннях модуля Юнга підкладки з нержавіючої сталі та покриття. Твердий багат шаровий матеріал, нанесений на матеріал з низьким модулем, може легко відколюватися та деградувати під час застосування високих навантажень [56]. Таким чином, покриття WN/ZrN з найвищим модулем Юнга утворило численні розшарування навколо широкої канавки подряпини та накопичувалося на краях, що вказує на його руйнування адгезією. Інші

багатошарові системи демонстрували лише тріщини навколо подряпин. Слід зазначити, що покриття з NbN не збиралося вздовж канавки подряпин і витримувало зростаюче навантаження навіть після його відшарування. На ньому видно найвужчу подряпину і найкоротші периферійні тріщини.

Тест Даймлер-Бенца додатково проводився для вивчення WN/NbN, яке продемонструвало найкращу адгезію до основи під час тестування на подряпини. На рис. 3.9е показано РЕМ-зображення відбитка після індентора Роквелл-С. Результати не виявили доказів радіальних тріщин і розшарувань поблизу вдавнення, класифікуючи адгезію покриття як HF 1, що відноситься до найкращої адгезії. Таким чином, підкладка з м'якої сталі значною мірою вплинула на міцність адгезії під час тесту на подряпини. Однак детальний аналіз багатошарового WN/NbN дозволив нам зробити висновок, що він мав високу адгезію, придатну для трибологічних застосувань. Рекомендується використовувати високі навантаження лише для покриттів, нанесених на тверді основи, такі як цементований карбід або швидкорізальна сталь.

Знос захисних твердих покриттів можна оцінити за двома основними параметрами: коефіцієнтом тертя та питомою швидкістю зношування [78]. На показники зносу в основному впливають характеристики покриття, нерівності поверхні, матеріал контртіла, середовище, прикладене навантаження та швидкість. Очікується, що зносостійкі покриття, що працюють в режимі сухого ковзання, матимуть низький коефіцієнт тертя і швидкість зносу, щоб витримувати пластичну деформацію.

На рис. 3.10 показано коефіцієнти тертя покриттів WN/MeN (Me = Zr, Cr, Mo, Nb). Їх вимірювали під час ковзання кульки Al₂O₃ по їхніх поверхнях. Покриття WN/ZrN показало поступове збільшення коефіцієнта тертя в діапазоні від 0,74 до 0,78 після 180 с періоду обкатки. Крива багатошарового WN/CrN за 80 с різко досягла максимуму (0,63), а потім стабілізувалася на 0,52. Серед чотирьох багатошарових систем WN/ZrN мав найгірші показники тертя. Поясненням такої поведінки може бути крихкий характер ZrN через переважання ковалентного зв'язку. Багаторазове тертя кульки з

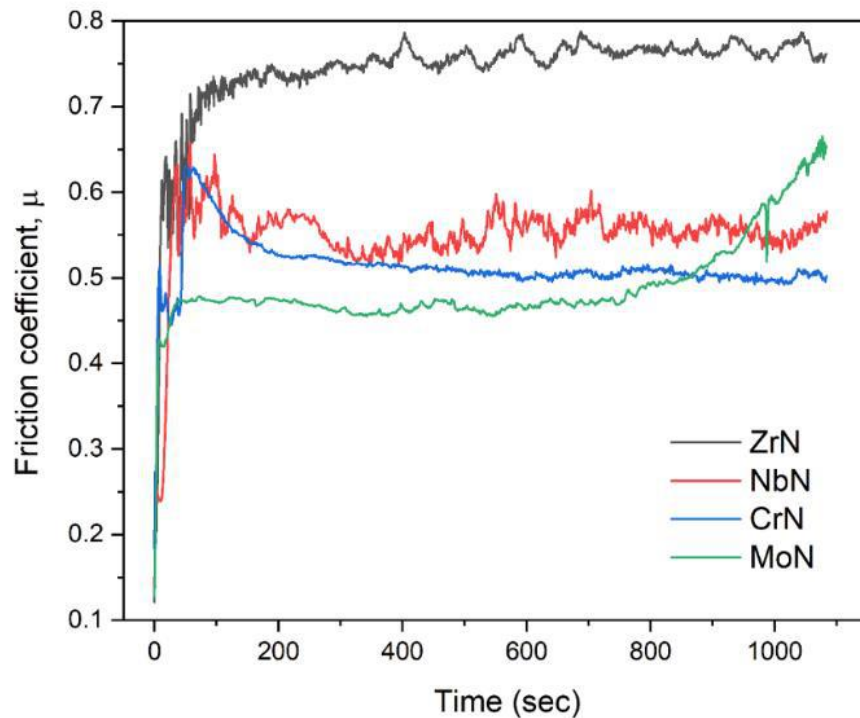


Рисунок 3.9 – Криві коефіцієнта тертя покриттів WN/ZrN, WN/CrN, WN/MoN і WN/NbN на підкладці з нержавіючої сталі

оксидаю алюмінію призвело до відокремлення нерівностей, що виступають з поверхні покриття, з подальшим утворенням твердих частинок зносу внаслідок розтріскування та крихкого руйнування, що може спричинити серйозну пластичну деформацію.

Незважаючи на те, що механічні властивості та шорсткість поверхні WN/MoN були подібні до WN/CrN, воно показало найнижчий коефіцієнт серед усіх багатошарових покриттів. Причиною цього був низький коефіцієнт тертя нітриду молібдену (~0,4). Під час тертя він утворює мастильні оксиди Mo_nO_{3n-1} і киснево-дефіцитні магнелі-фази [61]. Однак коефіцієнт тертя WN/MoN покриття після 780 с ковзання почав зростати до 0,66. Це могло означати, що багатошаровість втратила свою цілісність і поступово деградувала. Ван та ін. [19] спостерігали таку саму поведінку для покриття MoN/TiSiN, яке після 600 с тестування показало різке збільшення коефіцієнту тертя через розшарування. Крива коефіцієнта тертя багатошарової системи WN/NbN продемонструвала стабільний стаціонарний період до кінця

ковзання. Швидке збільшення цього показника на початку відбулося через шліфування поверхневих нерівностей. Після припрацювання флуктуації можуть бути викликані повторним утворенням і видаленням трибоплівки оксиду ніобію (Nb_2O_5), які ефективно протистоять навантаженню зсуву. Було виявлено, що Nb_2O_5 може знижувати коефіцієнт тертя навіть при збільшенні швидкості ковзання, має низьку швидкість зношування і плавиться лише при $1510\text{ }^\circ\text{C}$, тоді як WO_3 стабільний лише до $800\text{ }^\circ\text{C}$ [78, 79]. Таким чином, очікувалося, що утворення Nb_2O_5 і WO_3 під час ковзання кульки оксиду алюмінію сприятиме високій зносостійкості.

Типові сліди зношування покриттів WN/MeN (Me = Zr, Cr, Mo, Nb) після випробування кулькою на диску показані на рис. 3.11. Швидкості зносу багат шарових і відповідних кульок Al_2O_3 були розраховані для оцінки поведінки зносу. Таблиця 3.3 підсумовує значення середнього коефіцієнту тертя і швидкості зносу. Аналіз характеристик слідів зносу всіх багат шарових шарів показав, що покриття WN/NbN і WN/ZrN показали найкращу і найгіршу зносостійкість відповідно.

РЕМ-зображення сліду зносу WN/NbN показало, що покриття залишилося неушкодженим після ковзання контртіла. На картах EDS виявлено шари WN та NbN, а слідів основного елемента підкладки Fe – не виявлено. Наявність забруднення киснем може бути пов'язана з перенесенням видаленого матеріалу контртіла та утворенням трибоплівки Nb_2O_5 і WO_3 , які виглядають як острівці. Крім того, низька шорсткість, висока пружна деформація до руйнування, більш пластична, ніж крихка поведінка NbN, а також змішування твердих нанокристалічних фаз δ' -NbN і δ -NbN сприяли чудовим показникам зносу. Розраховані питомі інтенсивності зносу WN/NbN покриття та контртіла становили приблизно $1,7 \cdot 10^{-6}\text{ мм}^3/\text{Нм}$ та $2,0 \cdot 10^{-11}\text{ мм}^3/\text{Нм}$.

Відповідно, кулька з Al_2O_3 найбільше зношувалась на тлі багат шарового покриття, що містить NbN, а останній демонстрував найнижчий рівень зношування серед усіх систем покриття. Отже, механізми зносу можна

віднести до легкого окисного зносу. Цей режим належить до групи «трибохімічного зносу», що характеризується активацією хімічних реакцій на контактних поверхнях [80]. Ці реакції можливі завдяки кисню в навколишньому середовищі і «трибоемісії» (випромінювання екзоелектронів, протонів і іонів на нагрітих локальних ділянках) в області контакту. Таким чином, нанорозмірне покриття WN/NbN продемонструвало найкращу зносостійкість.

Покриття WN/MoN мало вищу швидкість зношування $8,6 \cdot 10^{-6}$ мм³/Нм. Зображення зношеної поверхні демонструє гладкий шрам від зносу з уламками зносу та накопиченням матеріалу навколо країв доріжки зносу. Деякий вміст вольфраму все ще можна побачити на рис. 1.8, але він був переважно у формі оксидів [81].

CrN-вмісна багат шарова система після випробування куля на диску частково втратила цілісність. Вольфрам ще був виявлений, але було чітко видно абразивний знос поверхні. Частинки зношеного матеріалу, які перенеслися з кульки з оксиду алюмінію, прикріплювалися до поверхні. Це описує режим зносу як м'який абразивний знос. Покриття WN/CrN продемонструвало другий найнижчий питомий рівень зносу приблизно $1,1 \cdot 10^{-5}$ мм³/Нм з відносно низьким зносом контртіла.

Відповідно до ЕДС карти елементів WN/ZrN, після ковзання кульки оксиду алюмінію спостерігалася шорстка поверхня, схожа на пластівці. Цей багат шаровий шар і відповідне контртіло були зношені найбільше: їх питома швидкість зносу склала $3,8 \cdot 10^{-4}$ мм³/Нм і $5,9 \cdot 10^{-11}$ мм³/Нм відповідно. Через численні дефекти росту та крихкий характер твердого ZrN, основним видом зносу було сильне абразивне зношування. Абразивне зношування в крихких матеріалах проявляється у легкому утворенні тріщин через концентрацію напружень у зоні ковзання з подальшим утворенням шароподібних твердих частинок зносу [80, 81]. Ці частинки різного розміру мають ефект розорювання поверхні покриття, що призводить до серйозних пошкоджень.

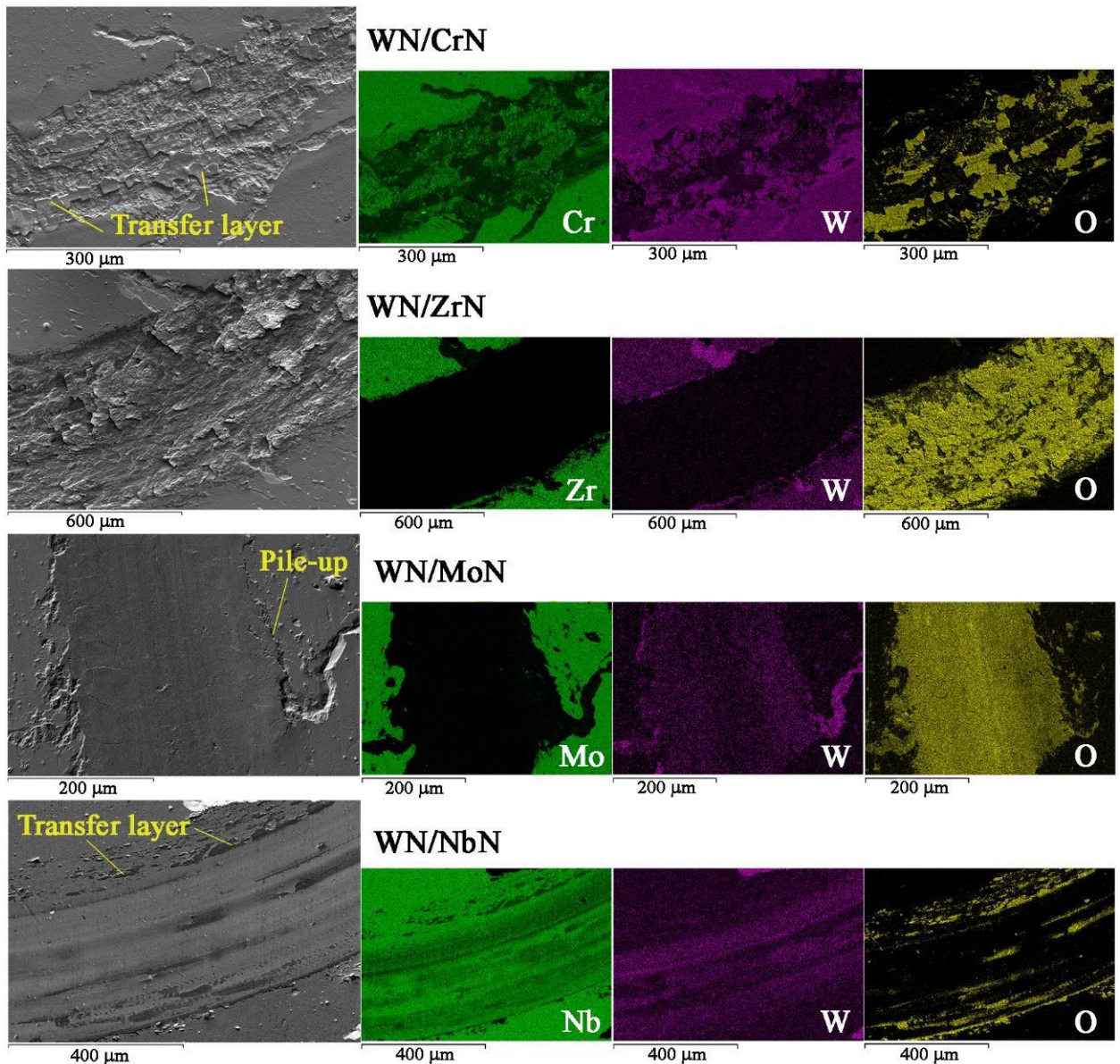


Рисунок 3.11 – РЕМ зображення слідів зносу (великі зображення ліворуч) з ЕДС картами розподілу елементів (менші зображення праворуч) багатошарових WN/MeN (Me = Zr, Cr, Mo, Nb) покриттів

Отже, висока твердість є важливим параметром, який, як очікується, буде властивим захисним покриттям нітриду перехідного металу для трибологічних застосувань. Однак важко передбачити поведінку зношування, ґрунтуючись лише на цьому. Висока пружна деформація до руйнування ($\sim 0,1$), яка визначається як відношення твердості до модуля Юнга, виявилася навіть більш важливою для зносостійкості. Формування нанокompозитної структури шару NbN, пластична природа фаз δ' -NbN і δ -NbN, а також висока твердість і

Таблиця 3.3. Підсумок показників зносостійкості покриттів WN/MeN (Me = Cr, Zr, Mo, Nb)

Параметр	Покриття			
	WN/ZrN	WN/CrN	WN/MoN	WN/NbN
Середній коефіцієнт тертя	0.76	0.52	0.47	0.55
Питома швидкість зносу покриття (мм ³ /Нм)	$3.8 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$8.6 \cdot 10^{-6}$	$1.7 \cdot 10^{-6}$
Питома швидкість зносу кульки Al ₂ O ₃	$5.9 \cdot 10^{-11}$	$9.6 \cdot 10^{-12}$	$9.9 \cdot 10^{-12}$	$2.0 \cdot 10^{-11}$

співвідношення Н/Е надали WN/NbN чудову зносостійкість. Таким чином, серед чотирьох систем покриттів WN/MeN (Me = Zr, Cr, Mo, Nb), синтезованих за однакових параметрів осадження, WN продемонстрував найкращі характеристики в поєднанні з NbN у нанорозмірній багат шаровій архітектурі. WN/NbN може бути ідеальним кандидатом для перспективних зносостійких покриттів для трибологічних застосувань з екстремальними умовами експлуатації.

ВИСНОВКИ

Багатошарові покриття $WN_x/TiSiN$ і відповідні одношарові покриття WN_x і $TiSiN$ були виготовлені при однакових параметрах осадження шляхом незбалансованого прямого магнетронного напилення на підкладки зі швидкорізальної сталі у формі дисків. Метою дослідження було порівняння хімічного складу, структури та механічних властивостей, виражених нанотвердістю, модулем Юнга та параметрами H_{IT}/E_{IT} і H_{IT}^3/E_{IT}^2 одношарових покриттів WN_x і $TiSiN$, а також багатошарових $WN_x/TiSiN$ щоб оцінити його багатошаровий дизайн. Згідно з результатами ХДС, покриття WN_x показало низький вміст азоту (8,6 ат.%), що було спричинено недостатнім потоком азоту. Вміст кремнію в покриттях $TiSiN$ і $WN_x/TiSiN$ був значно нижчим, ніж у мішенях. Це пов'язано з ефектом деміксування складу, що полягає у різниці між іонізуючими станами металевих елементів і кремнію. Середня товщина покриттів WN_x , $TiSiN$ та $WN_x/TiSiN$ становила $1,76 \pm 0,06$ мкм, $0,92 \pm 0,02$ мкм та $1,29 \pm 0,03$ мкм. Мікроструктура поперечного перерізу покриття WN_x характеризувалася щільною стовпчастою морфологією. З іншого боку, покриття $TiSiN$ показало гладку і безособливу морфологію, типову для твердих нанокompозитних покриттів. Багатошаровість $WN_x/TiSiN$ визначалася шаруватою структурою з щільним стовпчастим зростанням. Багатошаровість складалася з чергування шарів темнішого $TiSiN$ і яскравішого WN_x . Багатошарове покриття $WN_x/TiSiN$ складалося з 12 шарів WN_x і 12 шарів $TiSiN$. Середня товщина окремих шарів WN_x та $TiSiN$ становила $53,1 \pm 2,3$ нм та $28,1 \pm 1,7$ нм відповідно. Середній двошаровий період (Λ) становив $86,4 \pm 2,9$ нм. Завдяки низькому вмісту азоту покриття WN_x складалося з кубічної W-фази з ОЦК ґраткою (ICSD 98-065-3433) з розширеними (110), (200), (211) і (200) дифракційними піками. Це може бути пов'язано з наявністю залишкових напружень і подрібненням зерен. Структура покриття $TiSiN$ складалася з гранецентрованої кубічної фази TiN (ICSD 98-064-4770) з дифракційними площинами (111), (200), (220), (311) і (222). Часткове заміщення Ti атомами Si

в кристалічній решітці фази TiN пов'язане зі зміщенням дифракційних площин у бік менших кутів дифракції. Багатошаровий $W_N_x/TiSiN$ мав той самий фазовий склад, що й одношарові покриття. Значення твердості покриттів W_N_x , TiSiN та $W_N_x/TiSiN$ становили $29,4 \pm 1,6$ ГПа, $25,1 \pm 2,4$ ГПа та $28,5 \pm 3,5$ ГПа, а значення модуля Юнга $345,8 \pm 13,9$ ГПа, $295,2 \pm 19,4$ ГПа та $328,0 \pm 27,0$ ГПа відповідно. Властивості пластичності та в'язкості покриттів оцінювали за параметром H_{IT}/E_{IT} . Співвідношення H_{IT}/E_{IT} для покриттів W_N_x , TiSiN і $W_N_x/TiSiN$ становили 0,085, 0,085 і 0,087 відповідно. Найбільше значення спостерігалось для багатошарової структури. Параметр H_{IT}^3/E_{IT}^2 (опір пластичній деформації) був також максимальним для багатошарового покриття (0,215 ГПа).

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Bias voltage optimization and cutting performance of AlCrN coatings deposited by a hybrid technology / Q. Fan et al. *Vacuum*. 2022. P. 111348.
2. Chang Y.-Y., Chang B.-Y., Chen C.-S. Effect of CrN addition on the mechanical and tribological performances of multilayered AlTiN/CrN/ZrN hard coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2022. Vol. 433. P. 128107.
3. Chang Y.-Y., Chao L.-C. Effect of substrate bias voltage on the mechanical properties of AlTiN/CrTiSiN multilayer hard coatings. *Vacuum*. 2021. Vol. 190. P. 110241.
4. Chang Y.-Y., Huang J.-W. Nanostructured AlTiSiN/CrVN/ZrN coatings synthesized by cathodic arc deposition- mechanical properties and cutting performance. *Surface and Coatings Technology*. 2022. P. 128424.
5. Design of nano-scale multilayered nitride hard coatings deposited by arc ion plating process: Microstructural and mechanical characterization / H. J. Park et al. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021. Vol. 15. P. 572—581.
6. Friction and wear properties of TiN, TiAlN, AlTiN and CrAlN PVD nitride coatings / L. Aihua et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2012. Vol. 31. P. 82—88.
7. TiN versus TiSiN coatings in indentation, scratch and wear setting / R. Akhter et al. *Applied Surface Science*. 2021. Vol. 563. P. 150356.
8. Mechanical and high-temperature tribological properties of CrAlN/TiSiN multilayer coating deposited by PVD / C. Li et al. *Ceramics International*. 2021. Vol. 47, no. 20. P. 29285—29294.
9. High Si content TiSiN films with superior oxidation resistance / G. Greczynski et al. *Surface and Coatings Technology*. 2020. Vol. 398. P. 126087.
10. Oxidation resistance improvement of arc-evaporated TiN hard coatings by silicon addition / P. Steyer et al. *Surface and Coatings Technology*. 2006. Vol. 201, no. 7. P. 4158—4162.
11. Control of $Ti_{1-x}Si_xN$ nanostructure via tunable metal-ion momentum transfer

- during HIPIMS/DCMS co-deposition / G. Greczynski et al. *Surface and Coatings Technology*. 2015. Vol. 25, no. 280. P. 174–184.
12. Control of the nitrogen content in nanocomposite TiN/SiN_x coatings deposited by an arc-sputter hybrid process / F.J. Haug et al. *Compos. Sci Technol*. 2005. Vol. 65, no. 5. P. 799–803.
 13. Influence of Ar/N₂ flow ratio on structure and properties of nanoscale ZrN/WN multilayered coatings. M.X. Wang et al. *Surf. Coatings Technol*. 2007. Vol. 201, P. 5472–5476.
 14. Caicedo J.C., Guerrero A., Aperador W. Determination of multilayer effect evidence on metal carbon-nitride system. *J Alloys Compd*. 2019. Vol. 785. P. 178–190.
 15. Microstructure, mechanical, tribological, and oxidizing properties of AlCrSiN/AlCrVN/AlCrNbN multilayer coatings with different modulated thicknesses / F. Mei et al. *Ceram Int*. 2022. Vol. 48, no. 22. P. 32973–32985.
 16. Microstructure and mechanical properties of nano-multilayer structured (AlCrMoTaTi)N_x coatings deposited by closed field unbalanced magnetron sputtering / T. Wang et al. *J Alloys Compd*. 2022. Vol. 924. P. 166592.
 17. Mechanical and tribological properties of multilayered TiSiN/CrN coatings synthesized by a cathodic arc deposition process / S.M. Yang et al. *Surf Coatings Technol*. 2008. Vol. 202, no. 10. P. 2176–2181.
 18. Microstructural, mechanical, thermal stability and oxidation behavior of TiSiN/CrV_xN multilayer coatings deposited by D.C. reactive magnetron sputtering / M. Athmani et al. *Surf Coatings Technol*. 2021. Vol. 405., P. 126593.
 19. Microstructure and adhesion of MeN/TiSiN (Me = Ti, Cr, Zr, Mo, Nb_xAl_{1-x}) multilayered coatings deposited by cathodic arc ion plating / Q. Wan et al. *Appl Surf Sci*. 2019. Vol. 497. P. 143602.
 20. Effect of the modulation geometry on mechanical and tribological properties of TiSiN/TiAlN nano-multilayer coatings / Z. Chen et al. *Surf Coatings Technol*. 2021. Vol. 423. P. 127586.

21. Influence of process parameters on properties of reactively sputtered tungsten nitride thin films / M.L. Addonizio et al. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum Surfaces Film*. 2012. Vol. 30, P. 031506.
22. Tribological properties and oxidation resistance of tungsten and tungsten nitride films at temperatures up to 500 °C / D. Javdošňák et al. *Tribol. Int.* 2019. Vol. 132, P. 211–220.
23. Wu F.-B., Tien S.-K., Duh J.-G. Manufacture, microstructure and mechanical properties of CrWN and CrN/WN nanolayered coatings. *Surf. Coatings Technol.* 2005. Vol. 200, P. 1514–1518.
24. Tsai Y.-Z., Duh J.-G. Tribological behavior of CrN/WN multilayer coatings grown by ion-beam assisted deposition. *Surf. Coatings Technol.* 2006. Vol. 201, P. 4266–4272.
25. Tsai Y.-Z., Duh J.-G. Thermal stability and microstructure characterization of CrN/WN multilayer coatings fabricated by ion-beam assisted deposition. *Surf. Coatings Technol.* 2005. Vol. 200, P. 1683–1689.
26. Microstructure, mechanical and tribological properties of CrN/W₂N multilayer films deposited by DC magnetron sputtering / R.L. Li et al. *Surf. Coatings Technol.* 2009. Vol.204, P. 470–476.
27. Zhao H., Mi P., Ye F. Compared the oxidation behavior of TiN and TiN/W₂N ceramic coatings during heat treatment. *Mater. Chem. Phys.* 2018. Vol. 217, P. 445–450.
28. Ye F., Zhao H., Tian X. The elevated-temperature wear properties of TiN and TiN/W₂N coatings. *Mater. Res. Express.* 2018. Vol. 5, P. 106404.
29. Toughness enhancement in TiN/WN superlattice thin film / J. Buchinger et al. *Acta Mater.* 2019,. Vol. 172, P. 18–29.
30. Characteristics of TiN/W₂N multilayers prepared using magnetron sputter deposition with dc and pulsed dc powers / C.-L. Chang et al. *Surf. Coatings Technol.* 2016. Vol. 303, P. 25–31.
31. Polcar T., Parreira N.M.G., Cavaleiro A. Structural and tribological characterization of tungsten nitride coatings at elevated temperature. *Wear.*

2008. Vol. 265, P. 319–326.
32. Panda R.N., Dalavi S.B., Theerthagiri J. Synthesis of high surface area W_2N and Co–W–N nitrides by chemical routes. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2012. Vol. 30, P. 345–354.
 33. Polcar T, Parreira N.M.G., Cavaleiro A. Tribological characterization of tungsten nitride coatings deposited by reactive magnetron sputtering. *Wear.* 2007. Vol. 262, no. 5–6, P. 655–665.
 34. Tungsten nitride coatings obtained by HiPIMS as plasma facing materials for fusion applications / V. Tiron et al. *Appl Surf Sci.* 2017. Vol. 416. P. 878–84.
 35. Tietema R. Large-Scale Industrial Coating Applications and Systems. *Comprehensive Materials Processing.* 2014. P. 519—561.
 36. Makhlof A. S. H. Conventional and advanced coatings for industrial applications: an overview. *Nanocoatings and Ultra-Thin Films.* 2011. P. 159—181.
 37. Patnaik P., Chen W. Advanced materials and multifunctional structures for aerospace vehicles. *Multifunctional Structures /Integration of Sensors and Antennas, RTO Meeting Proceedings.* 2006. MP-AVT-141, 2–4 October, Vilnius, Paper 14.
 38. Surface technology for automotive engineering / K. Bewilogua et al. *Manufacturing Technology.* 2009. Vol. 58, P. 608–627.
 39. Knotek O., Bohmer M., Leyendecker T. On Structure and Properties of Sputtered Ti and Al Based Hard Compound Films. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1986. Vol. 4, P. 2695.
 40. Holleck H., Schier V. Multilayer PVD coatings for wear protection. *Surface and Coatings Technology.* 1995. Vol. 76–77, P. 328–336.
 41. Yang Q., Zhao L. Thermal stability of polycrystalline TiN/CrN superlattice coatings. *J Vacuum Science and Technology A.* 2003. Vol. 21, P. 558–562.
 42. Nanocomposite Coatings: Preparation, Characterization, Properties, and Applications / P. Nguyen-Tri et al. *International Journal of Corrosion.* 2018. P. 4749501.

43. Vieira T., Castanho J., Louro C. Hard coatings based on metal nitrides, metal carbides and nanocomposite materials: PVD process and properties. *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques*. 2006. P. 537-572.
44. Dewes R.C., Aspinwall D.K. A review of ultra high speed milling of hardened steels. *Journal of materials processing technology*. 1997. Vol. 69, no. 1-3, P. 1-17.
45. Hall E.O.. Variation of hardness of metals with grain size. *Nature*. 1954. Vol. 173, no. 4411. P. 948-949.
46. Nagumo M., Umemoto M. The Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials. *Materials transactions, JIM*. 1997. Vol. 38, no. 12. P. 1033-1039.
47. Warcholinski B., Gilewicz A. Surface Engineering of Woodworking Tools, a Review. *Applied Sciences*. 2022. Vol. 12, no. 20, P. 10389.
48. Composition demixing effect on cathodic arc ion plating / J. Zhang et al. *J Univ Sci Technol Beijing, Miner Metall Mater*. 2006. Vol. 13, no. 2. P. 125–130.
49. Structure and properties of arc evaporated nanoscale TiN/MoN multilayered systems / A.D. Pogrebnjak et al. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. 2015. Vol. 48, P. 222–228.
50. Comparison in microstructure and mechanical properties of nanocomposite CrWN and nanolayered CrN/WN coatings /F.B. Wu et al. *Surf Coatings Technol*. 2006. Vol. 200. P. 3194–3198.
51. Insights into surface modification and erosion of multi-element arc cathodes using a novel multilayer cathode design / M. Golizadeh et al. *J. Appl. Phys*. 2020. Vol. 127, P. 113301.
52. Anders A. Unfiltered and filtered cathodic arc deposition. In *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*; Martin P.M., Andrew W., Eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2010. P. 466- 531.
53. Houska J, Klemberg-Sapieha J.E., Martinu L. Atomistic simulations of the characteristics of TiSiN nanocomposites of various compositions. *Surf Coatings Technol*. 2009. Vol. 203, no. 22. P. 3348–3355.
54. Microstructure, Mechanical and Tribological Properties of Advanced Layered

- WN/MeN (Me= Zr, Cr, Mo, Nb) Nanocomposite Coatings / K. Smyrnova et al. *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12, no. 3, P. 395.
55. Patscheider J., Zehnder T., Diserens M. Structure–performance relations in nanocomposite coatings. *Surf Coatings Technol.* 2001. Vol. 146–147. P.201–208.
56. Evaluation of the adhesion and failure mechanism of the hard CrN coatings on different substrates / X. Zhang et al. *Surf. Coatings Technol.* 2019. Vol. 364, P. 135–143.
57. Acidic ammonothermal growth of gallium nitride in a liner-free molybdenum alloy autoclave / T.F. Malkowski et al. *J. Cryst. Growth.* 2016. Vol. 456, P. 21–26.
58. Molybdenum nitride films: Crystal structures, synthesis, mechanical, electrical and some other properties / I. Jauberteau et al. *Coatings*. 2015. Vol. 5, P. 656–687.
59. Superhard CrN/MoN coatings with multilayer architecture / A.D. Pogrebnyak et al. *Mater. Des.* 2018. Vol. 153, P. 47–59.
60. Gilewicz A., Warcholinski B., Murzynski D. The properties of molybdenum nitride coatings obtained by cathodic arc evaporation. *Surf. Coatings Technol.* 2013. Vol. 236, P. 149–158.
61. Zhang G., Wang T. Chen, H. Microstructure, mechanical and tribological properties of TiN/Mo₂N nano-multilayer films deposited by magnetron sputtering. *Surf. Coatings Technol.* 2015. Vol. 261, P. 156–160.
62. Structure and stability of phases within the NbN–AlN system / J. Holec et al. *Phys. D. Appl. Phys.* 2010. Vol. 43, P. 145403.
63. Phase composition and mechanical properties of homostructure NbN nanocomposite coatings deposited by modulated pulsed power magnetron sputtering / Y.G. Li et al. *Surf. Coatings Technol.* 2020. Vol. 385, P. 125387.
64. Neitzel I., Mochalin V., Gogotsi Y. Advances in surface chemistry of nanodiamond and nanodiamond–polymer composites. In *Ultananocrystalline Diamond*. 2012, P. 421–456.

65. Pogrebnjak, A.D. Hard and superhard nanostructured and nanocomposite coatings. In *Nanomaterials-Based Coatings*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2019; pp. 237–337.
66. Oya G., Onodera Y. Phase transformations in nearly stoichiometric NbN_x. *J. Appl. Phys.* 1976. Vol. 47, P. 2833–2840.
67. Hexagonal-structured ε-NbN: Ultra-incompressibility, high shear rigidity and a possible hard superconducting material / Y. Zou et al. *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5, P. 10811.
68. Mechanical, oxidation, and cutting properties of AlCrN/AlTiSiN nanomultilayer coatings / B. Xiao *Surf Coatings Technol.* 2022. Vol. 433. P. 128094.
69. Sahul M., Bocakova B., Smyrnova K. et al. The influence of multilayer architecture on the structure and mechanical properties of WN_x/TiSiN coatings in comparison with WN_x and TiSiN single layers. *Journal of Physics: Conference Series (JPCS)*. 2022. Vol. 2413, no. 1. P. 012013.
70. Grain boundary design of thin films: Using tilted brittle interfaces for multiple crack deflection toughening / R. Daniel et al. *Acta Mater.* 2017. Vol. 122. P. 130–137.
71. Lengauer W. Nitrides: Transition metal solid-state chemistry. In *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. John Wiley & Sons. Ltd: Chichester, UK. 2015. P. 1–24.
72. A new type of (TiZrNbTaHf)N/MoN nanocomposite coating: Microstructure and properties depending on energy of incident ions / A.A. Bagdasaryan et al. *Compos. Part. B Eng.* 2018. Vol. 146. P. 132–144.
73. Caliskan H., Panjan P., Kurbanoglu C. Hard coatings on cutting tools and surface finish. In *Comprehensive Materials Finishing*. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. 2017. P. 230–242.
74. Significant elastic anisotropy in Ti_{1-x}Al_xN alloys / F. Tasnádi et al. *Appl. Phys. Lett.* 2010. Vol. 97. P. 231902.
75. Koehler J.S. Attempt to design a strong solid. *Phys. Rev. B.* 1970. Vol. 2. P. 547–551.

76. Electronic structure of Nb₂N and NbN thin films / R. Sanjinés et al. *J. Appl. Phys.* 2006. Vol. 99. P. 04491.
77. Extra-electron induced covalent strengthening and generalization of intrinsic ductile-to-brittle criterion / H. Niu et al. *Sci. Rep.* 2012. Vol. 2. P. 718.
78. Woydt M. Sub-stoichiometric oxides for wear resistance. *Wear.* 2019. Vol. 440–441. P. 203104.
79. Potentials of niobium carbide (NBC) as cutting tools and for wear protection / M. Woydt et al. *Ceramic Engineering and Science Proceedings.* 2018. P. 99–111.
80. Kato K. Friction and wear of passive metals and coatings. In *Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings.* Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. 2011. P. 65–99.
81. Rowe W.B. Mechanics of abrasion and wear. In *Principles of Modern Grinding Technology.* Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. 2014. P. 349–379.