

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЕЛЕКТРОФІЗИКИ І РАДІАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Столбовий В'ячеслав Олександрович

УДК 621.793: 539.61: 669.018: 620.1

**ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСНОВИ ФОРМУВАННЯ
БАГАТОШАРОВИХ НАНОСТРУКТУРНИХ ВАКУУМНО-
ДУГОВИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ НІТРИДІВ ТУГОПЛАВКИХ
МЕТАЛІВ**

01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Харків-2021

Дисертація є рукопис.

Робота виконана у Національному науковому центрі «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України

Науковий консультант: доктор технічних наук, старший науковий співробітник
Андрєєв Анатолій Опанасович
Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, провідний науковий співробітник відділу інтенсивних вакуумно-плазмових технологій.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, доцент
Старіков Вадим Володимирович
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» МОН України, завідувач кафедри технічної кріофізики

доктор технічних наук, професор
Сисоєв Юрій Олександрович
Національний аерокосмічний університет імені М.Є. Жуковського «Харківський авіаційний інститут» МОН України, професор кафедри теоретичної механіки, машинознавства та робото-механічних систем

доктор технічних наук, професор
Тимофєєва Ларіса Андріївна
Український державний університет залізничного транспорту, професор кафедри інженерії вагонів та якості продукції

Захист відбудеться **«27» квітня 2021 р. о 11⁰⁰** годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.245.01 в Інституті електрофізики і радіаційних технологій НАН України за адресою: 61003, м. Харків, пров. Подільський, 2, корпус У-3, НТУ «ХПІ», ауд. 204.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту електрофізики і радіаційних технологій НАН України за адресою: м. Харків, вул. Гуданова, 13 і за посиланням:

http://www.iert.kharkov.ua/ru/Acamedic_Council.html.

**Відгук на автореферат дисертації надсилати на адресу:
61002, м. Харків, вул. Чернишевська, 28, а/с 8812.**

Автореферат розісланий **«17» березня 2021 р.**

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 64.245.01



Пойда А.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Сучасний розвиток промисловості висуває нові вимоги по зменшенню зносу деталей машин, механізмів і інструментів. Створення низки виробів сучасного машинобудування неможливе без використання новітніх технологічних рішень і пошуку нових матеріалів. Ці матеріали повинні відповідати жорстким умовам роботи (значні температурні градієнти, знакозмінні навантаження, ударно-переривчасте різання і т.п.), мати відмінні механічні характеристики і можливість використання при екстремальних навантаженнях. Дуже часто пошук нових матеріалів полягає в розробці зносостійких покриттів на поверхні. Основним фактором, що впливає на експлуатаційні характеристики конструкційних матеріалів, є матеріал і структурно-фазовий склад його поверхневого шару. Тому ці покриття повинні відповідати всім перерахованим вище жорстким умовам роботи і мати добру адгезію з матеріалом основи. Потенційно можливим варіантом вирішення проблеми може бути створення багатошарових композицій з різних сполук перехідних металів, що дає можливість створювати нові покриття з поліпшеними фізико-механічними властивостями порівняно з моношаровими елементами його складових. Тому задача створення нових багатошарових вакуумно-дугових покриттів з високими експлуатаційними характеристиками на ріжучому інструменті і деталях машин є дуже актуальною.

На цей час існують різні високотверді зносостійкі покриття, але всі вони практично непрацездатні при товщинах більших 10-15 мкм. Причиною цього є їх крихкість, яка пов'язана з високими внутрішніми напруженнями. Окрім того, високі стискаючі напруження призводять до появи розтягуючих напружень в підкладці і отже до зменшення її міцності. Тому для поліпшення фізико-механічних властивостей системи «покриття-підкладка» необхідно зменшити внутрішні напруження в покритті при збереженні твердості окремих його шарів і збільшити твердість підкладки. Для цього доцільно застосувати методику, що складається з певної послідовності операцій. На першому етапі проводиться нагрівання поверхні, її очищення бомбардуванням іонами азоту і азотування в газовій плазмі вакуумно-дугового розряду, що збільшує твердість поверхневого шару підкладки. На другому етапі поверхня підкладки піддається бомбардуванню іонами випаровуваних металів. Це призводить до впровадження їх атомів в поверхневі шари підкладки і забезпечує високу адгезію між покриттям і підкладкою. На третьому етапі формується покриття, що складається з наночарів випаровуваних металів або їх нітридів, які чергуються і обов'язково відрізняються фізико-технічними або структурними характеристиками. Такі покриття з періодами шарів від 10 нм до 300 нм при збереженні загальної твердості можуть забезпечувати працездатність при загальній товщині до 200 мкм і вище. Нанорозмірність шарів дає можливість зменшити внутрішні напруження і приводить до формування нових, невідомих раніше композицій з необхідними для конкретних технологічних процесів і умов властивостями.

Але такі покриття визначально не можуть бути однаково працездатними в різних умовах експлуатації. Наприклад, покриття на основі нітриду титану, до речі, найбільш дешеві, бездоганно працюють на ріжучих інструментах при обробці

звичайної сталі в стані поставки, досягаючи збільшення стійкості інструментів до 5-6 разів, але практично непрацездатні при обробці звичайних хромонікелевих сталей, зокрема, нержавіючої сталі X18H10T. При обробці загартованих сталей позитивні результати дають тільки багатокомпонентні наношарові покриття, але елементний склад в різних катодах буває різний, що впливає експлуатаційні властивості. Для різних матеріалів, що піддаються зносу, необхідно розробити найбільш оптимальні види захисних нітридних покриттів. Це потребує провести дослідження ряду наношарових покриттів з поєднаннями різних наноструктурних покриттів сумісно з іонним азотуванням.

Застосування перерахованих вище трьох етапів формування багатошарових вакуумно-дугових покриттів на попередньо азотованих поверхнях в єдиному технологічному процесі спрямоване на вирішення науково-технічної проблеми створення принципово нових захисних наноструктурних нітридних покриттів для машинобудування, атомної промисловості, авіації та ін. шляхом цілеспрямованого керування формуванням їх структурно-фазових і фізико-механічних характеристик, тому вирішення цієї проблеми є актуальним.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота пов'язана з виконанням планів фундаментальних і науково-дослідних робіт, які проводилися ННЦ «ХФТІ» НАН України: «Програма робіт з атомної науки і техніки Національного Наукового Центру «Харківський фізико-технічний інститут» на 2006 ... 2020 роки № Д.Р. 080906UP0010; № Д.Р. 080999UP009 від 06.10.2004 (теми X-907 «Розробка технології та обладнання нового покоління для отримання багатофункціональних покриттів для елементів конструкцій ядерно-енергетичних установок», X-15-1006 «Дослідження технологічного процесу синтезу багатофункціональних наноструктурних покриттів для модифікацій поверхонь конструкційних елементів ядерно-енергетичних установок, а також розробка дослідно-промислових зразків нанотехнологічних пристроїв»; № Д.Р. 080999UP0009 «Дослідження іонно-плазмової нанотехнології на базі вакуумно-дугового розряду для отримання зносостійких, високо- та надвисокотвердих, а також пористих наноструктурних покриттів, вивчення їх фізико-механічних властивостей»; № Д.Р. 0110U004717 «Розробка наукових основ і технологій одержаний надтвердих (вище 40 ГПа) наноструктурних покриттів товщиною більше 4 мкм на основі нітридів: визначення умов і параметрів нанесення покриттів»; № Д.Р. 0111U008286 «Вакуумно-дуговий синтез багатокомпонентних надтвердих нітридних наноструктурних покриттів»; № Д.Р. 0110U004716 «Створення і використання в виробничій практиці іонно-плазмованих наноструктурованих багатошарових надтвердих покриттів з температурами нанесення від 120°C і більше»; № Д.Р. 0110U006635 «Вакуумно-дуговий синтез багатокомпонентних надтвердих нітридних наноструктурних покриттів»; № держ. реєст. 0112U003191 «Розробка і впровадження надтвердих (≥ 50 ГПа) нітридних покриттів на основі багатокомпонентних високоентропійних сплавів. Розробка і оптимізація технології одержання надтвердих нітридних покриттів з однофазних багатокомпонентних високоентропійних сплавів, що містять три і більше нітридоутворюючих елемента. Виготовлення дослідної партії інструментів і їх впровадження»; № Д.Р. 0112U000686 «Комплексний проект: Дослідження фізичних механізмів,

відповідальних за приріст твердості при переході від мікрокристалічного до наноструктурного стану в покриттях з нітридів перехідних металів і багатокомпонентних систем на їх основі»; № Д.Р. 0114U000717 «Оптимізація технологій нанесення багатошарових покриттів на інструменти і оснащення для важкооброблюваних матеріалів та їх впровадження у виробництво»; № Д.Р. 0115U001401 «Розробка наукових основ отримання і визначення фізико-механічних властивостей нового класу наноструктурних надтвердих жаростійких нітридних покриттів на основі високоентропійних сплавів»; Договір № Н-8 від 07 листопада 2016 р «Нанесення зносостійких покриттів вакуумно-дуговим методом на основі Nb, Cr на дослідні зразки та дослідження їх фізико-механічних властивостей»; Договір № Н-3 від 18 вересня 2017 р. «Очистка сталевих поверхонь з послідовним нанесенням та дослідженням покриттів Cr, Nb магнетронним способом»; № Д.Р. 0118U100311 «Оптимізація процесів впливу технологічних параметрів на способи нанесення наноструктурованих нітридних покриттів» від 03.09.2018 р.; Договір № 48/20-Н від 16 квітня 2020 р. «Розробка фізико-технологічних основ формування надтвердих інноваційних наношарових покриттів на оброблених іонами в газовій плазмі поверхнях»; Договір № 393-ХПІ від 26.11.2020 р. за проектом № 2020.02/0033 «Розробка наукових основ створення нового класу надтвердих вакуумно-дугових наноперіодних композитних покриттів з різним типом міжшарових границь на основі нітридів перехідних металів».

У зазначених НДР автор був відповідальним виконавцем, або керівником та займався постановкою завдання досліджень, розробкою методики їх вирішень, а також обговоренням отриманих результатів та написанням звітів і в усіх роботах займався отриманням зразків та їх дослідженнями.

Мета і задачі дослідження. Розробка фізико-технологічних основ і встановлення закономірностей іонно-плазмової модифікації поверхні інструментальних сталей і кераміки для покращення функціональних властивостей і підвищення їх надійності при формуванні багатошарових наноструктурних вакуумно-дугових покриттів на основі нітридів тугоплавких металів.

У відповідності до поставленої мети необхідно було вирішити наступні завдання фундаментального та прикладного характеру:

1. Вивчити вплив величини періодів багатошарових покриттів і дослідити ефективність нанесення шарів з різних металів на фізико-механічні характеристики і структуру нітридних плівок.

2. Встановити можливість утворення надтвердих ~ 40 ГПа наношарових нітридних покриттів, для створення альтернативи більш дорогим багатокомпонентним покриттям на ріжучому інструменті.

3. Створити наношарові надтверді нітридні покриття з низьким коефіцієнтом тертя, і досліджувати їх фізико-механічні властивості, для підвищення зносостійкості при обробці матеріалів, які налипають на інструмент.

4. Проаналізувати вплив шарів нітридів W і Mo на властивості шаруватих високоентропійних нітридних покриттів.

5. Розробити процеси для створення технології прискореного азотування для підвищення приповерхневої твердості сталевих виробів.

6. Виявити закономірності формування наношарових нітридних покриттів на діелектричних різцях PсVN для підвищення їх ріжучих властивостей при механічній обробці.

7. Провести перевірку і апробацію інструментів і деталей машин з зміцненим поверхнями у виробничих умовах.

8. Визначити основні принципи які впливають на формування покриттів з високими фізико-технічними характеристиками.

Об'єкт досліджень – процеси формування структури та фізико-механічних властивостей наноструктурних багатошарових покриттів і азотованих поверхонь, отриманих вакуумно-дуговим методом.

Предмет досліджень – морфологія поверхні, фазовий і елементний склад, напружено-деформований стан, фізико-механічні та трибологічні характеристики багатошарових нітридних покриттів з наноперіодом шарів, що відрізняються фізико-механічними чи структурними характеристиками, азотовані поверхні сталевих виробів.

Методи дослідження – при проведенні експериментальних досліджень було використано сучасну іонно-плазмову технологію осадження вакуумно-дугових наношарових нітридних покриттів, що були нанесені з нітридоутворюючих елементів IV і V групи періодичної системи елементів, та технологію іонного азотування сталевих виробів в газовій плазмі дугового розряду. Оптимізація технологічних параметрів процесів нанесення покриттів з попереднім іонним азотуванням проводилась за результатами фізико-механічних досліджень.

Достовірність результатів дисертаційної роботи забезпечена використанням сучасних науково-дослідних та технологічних методик: растрова електронна мікроскопія, рентгенівський мікроаналіз, атомно-силова мікроскопія, методи мікро і наноіндентування, вимірювання твердості, склерометричний метод визначення адгезії, трибологічні випробування, відпал на повітрі та у вакуумі, випробування в промислових умовах сталевих виробів з наношаровими нітридними покриттями та азотованими поверхнями.

Наукова новизна отриманих результатів.

У дисертаційній роботі виконано комплекс досліджень закономірностей формування структури та властивостей багатошарових наноструктурних покриттів різного структурного типу. Отримані результати можуть бути кваліфіковані як вирішення важливої науково-прикладної проблеми, яка має вагоме народногосподарче значення.

1. Вперше показано, що для отримання покриттів з максимальними фізико-технічними властивостями необхідно і достатньо забезпечити три умови їх формування, а саме наноструктурність, багатошаровість і відмінність властивостей шарів, що чергуються.

2. Розроблено методологію формування багатошарових покриттів, яка покладена в основу вибору товщини м'яких і твердих шарів, що приводить до зменшення внутрішнього напруження в нітридних шарах і дає можливість отримувати покриття з товщиною 200 мкм і твердістю 20-25 ГПа.

3. Вперше показано, що при запропонованому регулюванні імпульсного потенціалу (– 900 ... – 2000 В) спільно з постійним потенціалом – 230 В у осаджених

вакуумно-дугових покриттях TiN/CrN відбувається формування переважної орієнтації кристалітів з віссю текстури [311] і підвищенням твердості покриття до 47 ГПа.

4. Визначена можливість створення наночарів TiN і ZrN (20 ... 40 нм), які послідовно осаджуються, що дають можливість забезпечити високу твердість покриття TiN/ZrN на рівні 40 ... 43 ГПа із загальною товщиною покриття 7 мкм.

5. Вперше отримані надтверді (47 ГПа) вакуумно-дугові багатошарові TiN/Mo₂N покриття з низьким коефіцієнтом тертя (0,15 ... 0,18) за рахунок зниження товщини шарів TiN і Mo₂N (до 10 нм). При цьому вакуумний відпал при $t = 800^{\circ}\text{C}$ призводить до зниження мікротвердості лише на 15%.

6. Вперше проведено комплексне дослідження впливу товщини шарів багатошарової композиції MoN/CrN при дії постійного негативного потенціалу на підкладці ($U_{\text{п}}$) на фазово-структурний стан і механічні характеристики покриттів. Виявлено, що в складових (Cr-N та Mo-N) шарах формуються фази з кубічною (типу NaCl) кристалічною решіткою з віссю текстури [311] при малому $U_{\text{п}} = -20 \text{ В}$ і [111] при великому $U_{\text{п}} = -150 \text{ В}$. Встановлено, що перемішування в міжграничних областях шарів, що має місце при великому $U_{\text{п}} = -150 \text{ В}$, призводить до різкого зниження механічних властивостей при товщині шарів $h \leq 40 \text{ нм}$. Найвища твердість 39,8 ГПа і абразивна міцність для $L_{\text{C}5} = 145 \text{ Н}$ була досягнута при періодах шарів 12 нм при подачі малого $U_{\text{п}} = -20 \text{ В}$.

7. Вперше синтезовані багатошарові нітридні покриття з шарами нітридів високоентропійних сплавів Ti-Zr-Nb-Ta-Hf і Mo або W. Показано, що в багатошарових покриттях з товщиною шарів близько 50 нм можна досягти двофазного стану з переважною орієнтацією кристалітів [111] для шарів TiZrNbTaHfN і MoN, що обумовлює надвисоку твердість (44 ГПа) і високу адгезійну міцність (критичне навантаження $L_{\text{C}2} = 32 \text{ Н}$, $L_{\text{C}5} = 125 \text{ Н}$).

8. Вперше показана можливість прискореного азотування нержавіючих сталей 12Х18Н10Т (твердість $\sim 10 - 18 \text{ ГПа}$) на глибину до 45 мкм за годину при використанні підшару Mo₂N товщиною до 20 нм перед процесом азотування.

9. Вперше визначено, що комплексна технологія іонної очистки або азотування в газовій плазмі дугового розряду покращує адгезійні властивості (до 184 Н) між покриттям і сталеву або керамічною підкладкою. Це дає змогу збільшити твердість сталевих виробів до 8 – 12 ГПа, а нанесення багатошарових нітридних покриттів з періодом шарів 20 – 40 нм збільшує твердість до 35 – 50 ГПа.

Практичне значення отриманих результатів.

1. Запропоновано оптимальну технологію і параметри формування багатошарових покриттів з чергуванням твердих (нітридних) і м'яких (металевих) шарів загальною товщиною 100 – 200 мкм, що запобігають виникненню тріщини при їх використанні з високими знакозмінними навантаженнями або вібраціями в агресивних середовищах. Такі покриття були успішно застосовані в авіаційній промисловості на заводах - Харківське державне авіаційне виробниче підприємство і ДП «ФЕД» для покращення надійності ніпелів та плунжерів літаків Ан-74 різних модифікацій.

2. Визначено оптимальні напрямки підвищення експлуатаційних характеристик багатошарових покриттів шляхом зменшення періоду шару до нанометрового

розміру із запобіганням перемішування в міжшарових межах, що дає змогу отримувати твердості на рівні 42 ГПа, і ці одержані результати були використані для підвищення у 5 разів ресурсу роботи ріжучого інструменту фрез на ПП «Укр-Ростех».

3. Визначено прийнятні процеси створення перехідного дифузійного шару для поліпшення адгезійних властивостей між багатошаровими покриттями і поверхнею основи для запобігання сколюванню покриттів при ударах та знакозмінних навантаженнях на ріжучому інструменті для нарізання зубців.

4. Впроваджено на підприємствах ДП ХМЗ «ФЕД», ПП «Укр-Ростех» і реалізовані процеси нанесення багатошарових покриттів: TiN/Mo₂N, TiN/CrN, TiN/ZrN, Mo₂N/CrN, Mo₂N/ZrN, TiZrNbTaHfN/Mo₂N, TiZrNbTaHfN/W₂N, (TiN-Cu)/(AlNbTiMoVCr)N, TiAlSiN/CrN, TiAlSiN/Mo₂N, TiAlSiN/ZrN і TiSiN/TiN на ріжучих інструментах, що забезпечило стійкість при різанні важкооброблюваних матеріалів в 3 ... 5 рази більше, ніж при одношарових покриттях типу TiN, MoN, CrN і ін.

5. Вперше розроблено технологію глибинного азотування до 2000 мкм для низько-середньо і високолегованих сталей, що призводить до збільшення поверхневої твердості сталей до 8-10 ГПа в порівнянні з твердістю загартованої сталі 6-7 ГПа.

6. Створена і реалізована технологія комплексного зміцнення поверхні сталей у модифікованій вакуумно-дуговій установці «БУЛАТ-6» за рахунок швидкісного азотування з наступним нанесенням багатошарових покриттів в єдиному технологічному процесі. Це дало можливість впровадити технологію на підприємстві ГО «Славсант» на дискових фрезах і ТОВ «Київ-Профіль» на пуансонах.

Результати дисертації впроваджені в навчальний процес у Національному аерокосмічному університеті імені М.Є. Жуковського «Харківський авіаційний інститут». Проведені механічні випробування в «Lund University» Швеція. Виробничі випробування підтверджені 13 актами.

Особистий внесок здобувача. Дисертаційна робота є узагальненням результатів, отриманих автором особисто [17, 20, 22, 26] та у співавторстві. За безпосередньою участю автора розроблено наукові і технологічні основи формування багатошарових наноструктурних покриттів і азотування поверхонь різних металів вакуумно-дуговим методом. Визначені кореляційні залежності між технологічними параметрами вакуумно-дугового осадження, структурними характеристиками та властивостями покриттів, експериментальні роботи з нанесення багатошарових покриттів, можливості їх практичного використання, формулювання висновків та підготовка публікацій виконувались при безпосередній участі автора [1-64]. При підготовці і проведенні експериментальних досліджень, формулюванні висновків і підготовці публікацій вклад автора був визначальним.

Апробація результатів дисертації.

Основні результати і положення дисертаційної роботи обговорювалися і доповідалися на науково-технічних конференціях, симпозіумах і семінарах, в тому числі: Харьковской нанотехнологической ассамблеи, Харьков, 2007; 8-й Межд. Конгресс «Оборудование и технологии термической обработки металлов и

сплавов», Харьков, 2007.; 1st International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties" NAP-2011, Alushta, Crimea, Ukraine; 5-ой Международной научной конференции «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур» Харьков, 2011; 14-й Международной научно-практической конференции «Технология упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика,. Санкт-Петербург, 2012; 3-й Международной Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений», Киев, 2012; 2nd International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties – 2012, Alushta; International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials», Bukovel, 2013. Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties 2013. Alushta; IV Международная научная конференция «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии», Киев, 2013; 55 Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», Харьков, 2014; IV-й Международной Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений» Киев, 2014; Summer school and International research and practice conference Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2014); Международной научной конференции «Наноструктурные материалы 2014» Беларусь-Украина-Россия; XXV International Conference "New leading technologies in machine building" Koblevo – Kharkov, Ukraine, September 3 – 8, 2015; 3-й Международной конференции «Высококачественные материалы: получение, применения, свойства», Харьков 15-18 сентября 2015г; V Міжнародна конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» Київ 2016; Proceedings of the 2017 IEEE 7th Nanomaterials: applications & properties (NAP-2017): Zatoca, 10-15 September, 2017; Clusters and nanostructured materials (CNM-5), Uzhgorod Vodograj Ukraine, 22-26 October, 2018 p; Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології (НАНСИС-2019), Київ, 4 – 6 грудня, 2019 p.; Clusters and nanostructured materials (CNM-6) Uzgorod Vodograj Ukraine, 5-9 October 2020.

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи всього опубліковано 64 наукові роботи. Основні результати дисертації опубліковані у 39 статтях у наукових фахових виданнях, що входять до переліку МОН України, 1 патент України, 24 роботи у матеріалах конференцій.

Структура і обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, семи розділів, висновків і списку використаних літературних джерел (320 найменувань), 2 додатків. Загальний обсяг роботи - 392 сторінки тексту, який вміщує 220 рисунків, 44 таблиці, основного тексту 305 сторінок, додатки про використання результатів в промислових випробуваннях на 14 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У вступі обґрунтовано актуальність теми та проблематику досліджень, висвітлено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, наведено основні положення, що виносяться на захист, інформацію про особистий внесок здобувача, дані про апробацію і публікації результатів та особистий внесок при виконанні дисертаційної роботи.

У першому розділі «Сучасні наноструктурні та багаточарові покриття, зокрема, на азотованих поверхнях (Огляд літератури)» розглядається сучасний

стан проблематики, пов'язаної з наноструктурними багатошаровими покриттями, проведено огляд наявних відомостей та сучасних уявлень про фізико-механічні властивості багатошарових вакуумно-дугових нітридних покриттів.

Ідея збільшення міцності покриттів полягає у створенні шаруватих покриттів з шарами, що чергуються, на основі різних металів та їх сполук. Якщо елементи складаються з шарів у межах наномасштабних товщин покриття називається наношаровим композиційним.

Є кілька підходів для пояснення ефекту надтвердості в наношарових композиційних покриттях, а саме: розподіл деформацій всередині наношарів; відмінність модулів пружності наношарів; невідповідність решіток наношарів і т.п. Наношарові композиційні покриття, що складаються з періодично повторюваних двох високоміцних матеріалів, мають високу твердість тому, що поля напружень в наношарах, що чергуються, є бар'єрами для будь-якого руху дислокацій. Різниця в модулях зсуву означає, що дислокації мають більш низьку пружну енергію в фазі з більш низьким модулем, а наношар, що має більш високий модуль, грає роль другої фази, що діє як пружний бар'єр, що перешкоджає руху дислокацій.

Невідповідність решіток двох фаз також є фактором, що перешкоджає руху дислокацій, що призводить до того, що один із шарів повинен бути розтягнутий, а інший - стиснутий. Ці деформації перешкоджають руху дислокацій через міжфазну межу. Модуль пружності при цьому виявляється в 2-3 рази більшим, ніж у гомогенних моношарових покриттів такого ж середнього складу.

Проведено аналіз робіт по підвищенню твердості та зносостійкості нітридних вакуумно-дугових покриттів за рахунок створення наноконпозиційних покриттів. Розглянуто фізичні властивості шаруватих покриттів таких як TiN/TiCrAlN, TiN/CrN, TiN/TiNCu, TiN/ZrN, AlTiN/CrN, TiAlN/ZrN та ін. Визначено, що, наприклад, максимальна твердість була отримана для TiN/NbN з періодом 4 нм, а покриття TiN/AlN, осаджені магнетронним способом, показали істотне збільшення твердості, адгезії і зносу при періодах шарів $\leq 3,6$ нм. Таким чином, зазвичай максимальні значення твердості, адгезії і зносу досягалися при товщинах порядку декількох нанометрів. Такі товщини досягалися при осадженні покриттів на підкладки, що обертаються, при безперервно працюючих джерелах парів, що означає, що ці товщини були за визначенням нерівномірними, тому що вони змінювалися за синусоїдальним законом в залежності від змінного кута між напрямком потоку парів і поверхнею підкладки від нуля до максимуму, який визначається швидкістю обертання. Але при цьому багатошарові наноструктурні покриття мають надвисоку твердість і збільшують стійкість ріжучих інструментів в 2-3 рази. Тому необхідно провести дослідження властивостей наноструктурних покриттів одержаними в різних режимах, в яких товщина покриттів була б рівномірною. Також важливо дослідити вплив дифузії між прилеглими шарами на якість наношарового покриття, визначити вплив підкладки на властивості наношарів. Тому такі дослідження, особливо для оптимізації умов нанесення композиційних покриттів, є дуже актуальними.

Для пошуку шляхів підвищення твердості сталей та покращення адгезійних властивостей були проаналізовані роботи з іонного азотування у газовій плазмі по декількох інформаційних базах даних: International Nuclear Information System –

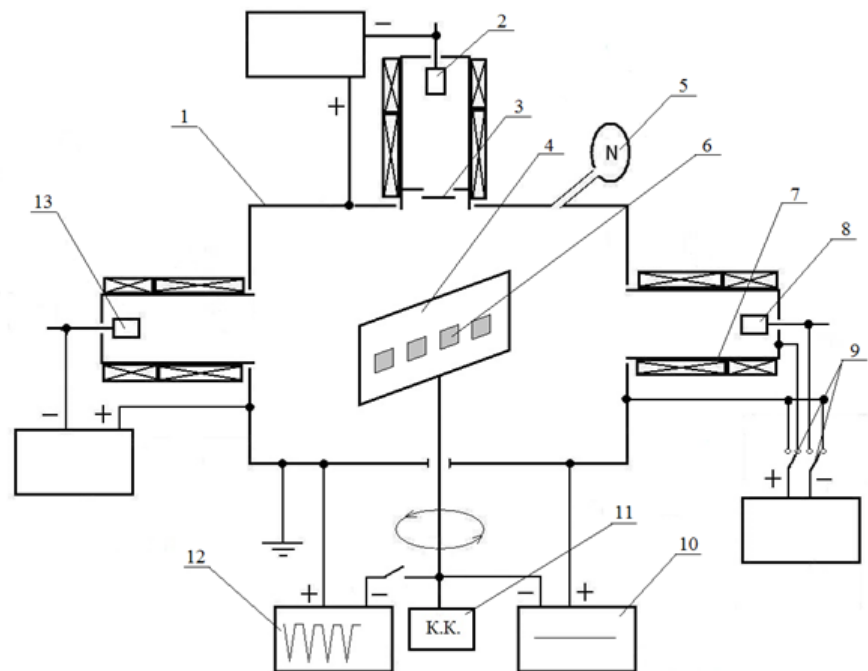
INIS, Materials Science Citation Index – MSCI, Information Service for Physics, Electronics and Computing – INSPEC. Було виявлено значне збільшення публікацій в останні роки, особливо в Німеччині. Азотування сталей приводить до підвищення твердості в приповерхневому шарі на глибину до 100 мкм. Але залишається незрозумілим вплив наноструктурного шару на процес азотування сталі, а також вплив надтвердих наноструктурних покриттів на властивості сталевий азотованої підкладки.

Розробки технологій азотування сталей в газовому вакуумно-дуговому розряді з наступним нанесенням багат шарових нітридних покриттів в літературі практично відсутні, але цей напрям містить великий потенціал для підвищення працездатності інструментів та деталей машин в машинобудуванні, що також є актуальним.

У другому розділі «Методики, способи обробки і застосовуване обладнання» міститься опис вакуумно-дугової установки і методів отримання наноструктурних покриттів на зразках, інструментах і деталях машин. Описано методи і обладнання, які застосовувалися при дослідженнях структури і властивостей наноструктурних покриттів. Експерименти по іонному азотуванню та нанесенню нанос шарових покриттів проводилися на вакуумно-дуговій установці типу «БУЛАТ-б», електрична система якої була модернізована відповідно до виконання поставлених задач. (рис.1).

Зразки покриттів Ti/TiN і Zr/ZrN, Cr/CrN, Mo/MoN та TiZrHfNbTaYN/TiZrHfNbTaY із загальною товщиною 200 мкм були отримані шляхом чергування твердого (нітридного) і м'якого (безнітридного) шарів, що досягалося з використанням автоматичного напуску чи відключення подачі азоту в вакуумну камеру.

Осадження покриттів TiN/Mo₂N, TiN/CrN,



1 - вакуумна камера, 2 - вакуумно-дуговий випарник, 3 - металевий екран, що не пропускає металеву складову плазми випаровуваного металу, 4 - тримач підкладок, 5 - клапан подачі газу, 6 - підкладки, 7 - корпус вакуумно-дугового випарника - анод для газового розряду, 8 - катод одного матеріалу, 9 - реле перемикавання, 10 - джерело постійної напруги, 11 - командо-контролер, 12 - джерело імпульсної напруги, 13 - катод другого матеріалу

Рис.1 - Принципова схема вакуумно-дугової установки типу «БУЛАТ-б» для азотування з наступним нанесенням багат шарових покриттів.

TiN/ZrN, Mo₂N/CrN, ZrN/Mo₂N (TiZrNbTaHf)N/MoN, (TiZrNbTaHf)N/WN, (TiZrNbHf)N/Mo₂N, (TiN-Cu)/(AlNbTiMoVCr)N, TiAlSiN/CrN, TiAlSiN/MoN, TiAlSiN/ZrN, TiAlSiN/CrN, TiAlSiN/MoN, TiAlSiN/ZrN, TiSiN/MoN проводили на підкладкотримачах, які оберталися зі швидкістю 9 об/хв., при цьому обертання автоматично зупинялось, коли зразок знаходився напроти вакуумно-дугового випаровувача на час, який залежав від необхідної товщини покриття. Катоди з різних матеріалів, встановлених у двох випаровувачах, розташовували у вакуумній камері на одній осі протилежно один одному. Під час осадження нітридних покриттів тиск азоту підтримували в межах 0,05 ... 0,65 Па для отримання необхідних властивостей. Потенціал підкладки змінювали в межах від – 20 до – 300 В. Залежно від заданої програми на деякі зразки подавали на підкладку одночасно з низьким потенціалом високовольтні імпульси з амплітудою – 800 ... – 2000 В, тривалістю 10 мксек і частотою проходження 7 кГц. Температура зразків не перевищувала 500°C.

Азотування сталевих зразків здійснювалось в установці «БУЛАТ-6», де верхній випарник 2 закривався екраном. Екран не пропускає металеві іони і макрочастинки, а газова плазма витягується від екрану 7, і між ними створюється дуговий газовий розряд. В газовій плазмі є іони азоту в вигляді N₂, N₂⁺, N, N⁺. В деяких випадках буває суміш азоту і аргону, і в плазмі будуть присутні ще й заряджені і нейтральні атоми аргону. При подачі на підкладкотримач потенціалу – 500 ... – 1300 В за рахунок бомбардування прискореними іонами азоту зразки нагріваються до температури 450 ... 550°C, при якій має місце процес азотування їх поверхні. Як відомо з літератури для процесу азотування зразків має значення тільки їх температура і концентрація нейтральних атомів азоту.

Для прискорення процесу азотування було запропоновано нанести на зразки шар Мо товщиною до 20 нм, а потім проводити процес азотування. Ця методика збільшила мікротвердість поверхневої зони та підвищила товщину азотованого шару. Таке азотування сталевих виробів проводилося таким чином. Спочатку у вихідному стані проводили процес осадження на їх поверхні шару молібдену товщиною 20 ... 30 нм, азотування в газовому дуговому розряді при тиску азоту близько 0,5 Па і потенціалі – 1300 В протягом 1 год., а потім проводили хіміко-термічну обробку (гартування і відпуск за стандартною методикою). Це дало можливість азотувати поверхні сталевих виробів на глибину до 2000 мкм.

Фазовий склад і структурний стан досліджувалися методом рентгенівської дифракції на дифрактометрах ДРОН-3М і ДРОН-4. Розмір кристалітів визначався зі співвідношення Селякова-Шеррера, визначення залишкових макронапружень в багат шарових покриттях здійснювалося методом рентгенівської тензометрії (« $a \cdot \sin^2 \psi$ » - метод).

Концентрацію елементів визначали за вторинними (флуоресцентними) спектрами випромінювання (рентгено-флуоресцентний аналіз - РФА) на спектрометрі СПРУТ. Елементний склад досліджували рентгеноспектральним мікроаналізом (РСМА) на електронно-зондовому мікроаналізаторі «САМЕВАХ-microbeam», в растровому електронному мікроскопі FEI Nova Nano SEM 450 з використанням програмного забезпечення EDAX «TEAM», на растровому іонно-електронному мікроскопі Quanta 200 3D.

Мікроіндентування проводили з використанням мікроіндентора «Мікрон-Гамма» з пірамідою Берковича при навантаженні в межах 20 г та автоматичного мікротвердоміру DM-8 (Affri, Italy) з чотиригранною пірамідою Віккерса з навантаженням 1 Н. Також вимірювання мікротвердості проводили з використанням ПМТ-3 при навантаженнях 50 ... 200 г.

Мікрофотографії покриттів отримували на електронному растровому мікроскопі JEOL JSM-840 і JSM-T300 з приставкою Phoenix, на електронному мікроскопі ПЕМ-125К, на просвічуючому електронному мікроскопі JEM-2100F («JEOL» Ltd.) в поєднанні з мікроаналізаторами INCA (фірма «Oxford») (діаметр електронного пучка 0,7 нм). Також зображення поверхні покриттів були отримані на мікроскопі Quanta 200 3D з використанням детектора вторинних електронів, який має найбільший латеральний дозвіл (до 3.5 нм), а також на оптичному мікроскопі ММР-4.

Для визначення адгезійної і когезійної міцності покриттів, стійкості до подряпин, а також визначення механізму руйнування використовувались скретч-тестери Revetest (CSM Instruments), у якого алмазний сферичний індентор типу «Роквелл С» має радіус заокруглення 200 мкм.

Трибологічні випробування проводили на автоматизованій машині тертя марки «TRIBOMETER» CSM Instruments на повітрі за схемою «кулька-диск». Дослідження стійкості до абразивного зношування проводили на приладі «CSM Instruments CALOWEAR», призначеному для проведення тестів на зношування покриттів з використанням методу сферичної виїмки з використанням алмазного абразиву «Calowear Superfine» менше 0,2 мкм.

Відпал покриттів здійснювався у вакуумній печі VHT 8/22-GR, вивчення впливу високотемпературного відпалу у вакуумі проводилося в печі СНВЭ-1.3.1/16ИЗ.

Третій розділ «Структура і фізико-механічні характеристики вакуумно-дугових багат шарових Me/MeN, покриттів з загальною товщиною до 200 мкм» вміщує результати фізико-механічних досліджень багат шарових вакуумно-дугових нітридних покриттів та вплив технологічних режимів формування цих покриттів на структурно-механічні властивості. Були розроблені та досліджені багат шарові покриття Ti/TiN, Zr/ZrN, Mo/MoN, Cr/CrN, TiZrHfNbTaY/TiZrHfNbTaYN, з шарами твердого та м'якого шару, що чергуються. Це дало можливість створити захисні покриття із загальною товщиною до 200 мкм і високою загальною твердістю 20 ... 25 ГПа.

Такі покриття мають високі характеристики тріщиностійкості та опору деформації. Досліджувались багат шарові Ti/TiN покриття з шарами TiN від 125 до 600 нм. Оптимальними за властивостями (тобто мають твердість майже як у мононітрида, але в той же час не розтріскуються і не відшаровуються) багат шарові покриття нанесені при товщині шарів Ti = ~30 нм, а TiN = ~300 нм. Рентгеноструктурний аналіз для таких покриттів показує, що основу дифракційних спектрів складають рефлекси від TiN фази (рис.2). Зміна потенціалу на підкладці в момент осадження покриттів призводить до зміни осі переважної орієнтації кристалітів від [100] при низькому потенціалі до [111] при високому U_p . На (рис.3, а, б) наведені електронно-мікроскопічні знімки багат шарових Ti/TiN покриттів з (125 нм) і (600 нм) TiN шарами.

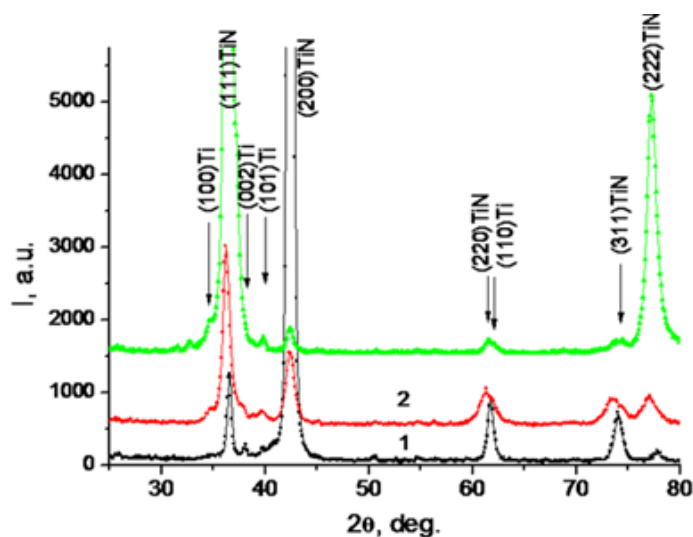
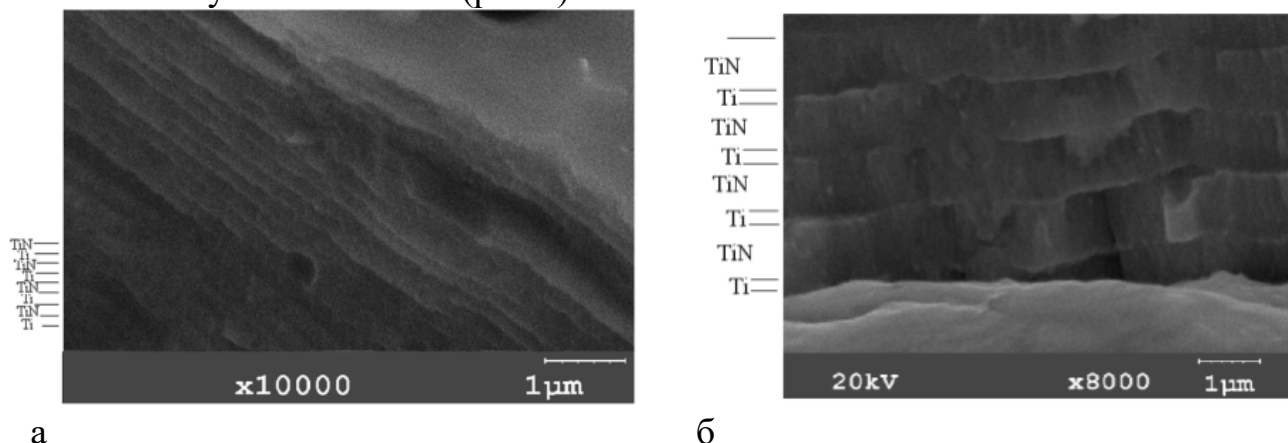


Рис.2 - Дифракційні спектри багатошарових TiN (300 нм) + Ti (30 нм) покриттів, отриманих при $U_n = -5$ В (1), $U_n = -70$ В (2), $U_n = -200$ В (3).

знакозмінному навантаженні (рис.4).



а

б

Рис.3 - Морфологія зламу Ti/TiN покриттів на мідній підкладці, отриманих при $U_n = -200$ В, а - зразок з товщиною шару TiN 125 нм, б - зразок з товщиною шару TiN 600 нм.

Розробка багатошарових Ti/TiN покриттів з твердістю 22 ГПа і загальною товщиною 140 мкм дає змогу успішно використовувати їх для підвищення ресурсу роботи деталей авіації.

Однак буває коли функціональних властивостей Ti/TiN недостатньо, тому були досліджені вакуумно-дугові Zr/ZrN, Mo/MoN, Cr/CrN, ВЭС/(ВЭС)N покриття нанесені по технології (30 нм Me)/(300 нм MeN). В таблиці 1 наведено вимірювання мікротвердості і модулю пружності.

Видно що при зростанні товщини TiN до 600 нм в шарах виявляється стовбчаста структура, яка властива моношаровим покриттям. При товщині шару титану в багатошаровій системі Ti/TiN менше 125 нм механічні властивості зберігаються досить високими (твердість 24 ... 26 ГПа), що при відомому з літературних джерел зростанні тріщиностійкості таких покриттів робить їх перспективними для використання при високому

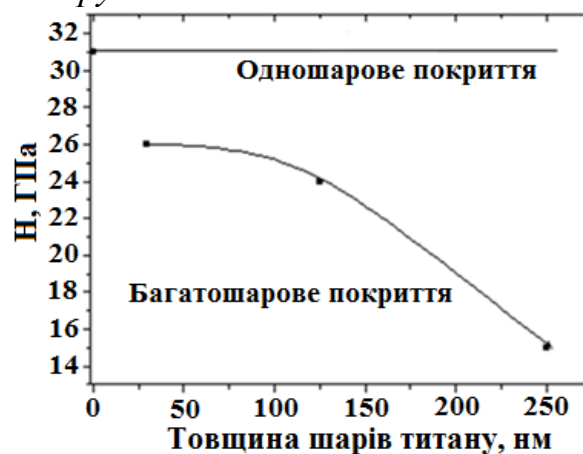


Рис.4 - Залежність твердості багатошарових Ti/TiN покриттів, отриманих при $U_n = -200$ В, від товщини шару титану.

ВЕС це покриття на основі високоентропійного сплаву TiZrVNbTa.

Як видно з представлених даних багатошарові Me/MeN покриття мають досить високі характеристики твердості вище 20 ГПа. Найбільші значення мікротвердості 29 ГПа характерні для системи ВЕС/(ВЕС)N, в якій зазначаються і найвищі значення твердості нітридного покриття 44 ГПа.

Велика товщина (100 ... 200 мкм) Ti/TiN, Zr/ZrN, Mo/Mo₂N, Cr/CrN, TiZrHfNbTaYN /TiZrHfNbTaY покриттів дала змогу провести дослідження їх зносостійкості при терті по абразивному полотну. У таблиці 2 представлені результати випробувань композиційних багатошарових покриттів метал - нітрид металу по абразивній стрічці. Швидкість безперервного руху стрічки становила 0,35 м·с⁻¹, а довжина дорівнювала 45 м. Навантаження на покриття становило 3 кг/см². Знос покриття визначали за втратою маси через кожні 5 м тертя.

Таблиця 1
Фізико-механічні
характеристики багатошарових
покриттів

Покриття	H _{IT} , ГПа	E _r , ГПа
CrN	32	330
Cr/CrN	24	260
MoN	36	345
Mo/MoN	25	245
TiN	30	340
Ti/TiN	26	255
ZrN	30	300
Zr/ZrN	23	225
(ВЕС)N	44	400
ВЕС/(ВЕС)N	29	276

Таблиця 2
Втрата маси багатошарових покриттів Me/MeN в залежності від шляху ковзання
по абразивній стрічці

довжина шляху, м	Втрата маси зразка, г					
	ВЕС/(ВЕС)N	Cr/CrN	Mo/MoN	Ti/TiN	Zr/ZrN	X18H10T
5	0,0049	0,0018	0,0010	0,0012	0,0048	0,0085
10	0,0041	0,0024	0,0013	0,0011	0,0048	0,0087
15	0,0040	0,0026	0,0011	0,0014	0,0035	0,0128
20	0,0038	0,0022	0,0005	0,0020	0,0026	0,0138
25	0,0043	0,0008	0,0005	0,0026	0,0028	0,0152
30	0,0035	0,0010	0,0003	0,0021	0,0029	0,0150
35	0,0045	0,0009	0,0004	0,0025	0,0026	0,0142
40	0,0042	0,0010	0,0006	0,0020	0,0030	0,0153
45	0,0039	0,0012	0,0005	0,0025	0,0030	0,0148
Σ знос	0,0282	0,0139	0,0062	0,0174	0,0247	0,108
Знос г/км шляху	6,24x10 ⁻¹	3,08x10 ⁻¹	1,42x10 ⁻¹	3,86x10 ⁻¹	5,48 x10 ⁻¹	2,26

Найменша втрата маси у багатошарового покриття Mo/MoN. Сумарний знос Mo/MoN покриття більш, ніж в 15 разів менше сумарного зносу сталі X18H10T.

Четвертий розділ «Структура і фізико-механічні характеристики вакуумно-дугових багатошарових TiN/Mo₂N, TiN/CrN і TiN/ZrN покриттів» присвячений розробці технологій з удосконалення стійкості до ударних навантажень найбільш поширеного захисного покриття TiN за рахунок додавання шарів другого нітридоутворюючого елемента MoN, CrN, ZrN.

Були досліджені покриття TiN/Mo₂N із загальною товщиною 6...8 мкм. Товщина покриття визначалась мікроскопічним зображенням зламів.

Рентгенофлюорисцентний аналіз отриманих покриттів показав, що склад Ti і Mo атомів у покритті знаходиться в інтервалі 51 ... 56 мас.% Mo; 49 ... 44 мас.% Ti.

Це відповідає атомному співвідношенню Ti/Mo для зразків із малою і середньою товщиною шарів 2 ... 10 нм $Ti/Mo \approx 60/40$, а для більшого часу нанесення шарів $\tau = 20$ с (товщина шарів близько 20 нм) це співвідношення зміщується до $Ti/Mo \approx 70/30$. У таблиці 3 зведено перелік досліджених зразків, умови отримання та їх механічні і структурні характеристики. Виявлено, що багат шарові покриття TiN/Mo₂N поряд з фазою TiN містять тільки кубічну фазу γ -Mo₂N і їх мікротвердість може досягати 47 ГПа. Товщина шарів 10 ... 20 нм, призводить до формування двофазного матеріалу покриття і підвищення термічної стабільності при відпалі 800°C. Для всього інтервалу товщини шарів 2 ... 20 нм високотемпературний відпал не призводить до зміни фазового складу покриттів, залишаючи нітрид молібдену в метастабільному γ -Mo₂N стані з кубічною решіткою.

Таблиця 3

Параметри отримання покриттів і їх характеристики

Зразок №	U _{пн} , В	Час, с	H, ГПа		E, ГПа		Співвідношення TiN/Mo ₂ N об.%	Текстура	σ_{TiN} (σ_{Mo_2N}), ГПа	a ₀ , нм
			вих.	відпал	вих.	відпал				
1	-230	2	47	38	470	370	90/10	(111)	-3,9	0,42618
2	-230	10	26	24	370	355	60/40	(111)	-6,9	0,42378
3	-230	20	39	31	440	380	80/20	(111)	-2,63	0,42517
4	-40	2	31	24	380	370	TiN-100	(200)	-1,5	0,4248
5	-40	10	42	30	430	430	60/40	(200)	-5,7 (-3,9)	0,4242 γ -Mo ₂ N- 0,4169
6	-40	20	40	37	480	480	80/20	(200)	-13	0,4251

Причиною стимулювання при осадженні та стабілізації при відпалі γ -Mo₂N стану є вплив другої складової багат шарової системи - нітриду титану, який має високу енергію зв'язку між металевими і азотними атомами.

Вивчення закономірностей формування багат шарових TiN/CrN покриттів, одержаних методом вакуумно-дугового осадження, становить як науковий, так і практичний інтерес. З точки зору практичного застосування така структура покриттів дає можливість поєднувати високу зносостійкість і низьку зношуваність контртіла. Встановлено можливість отримання TiN/CrN покриттів з високою твердістю до 57 ГПа при подачі потенціалу підкладки – 230 В і імпульсному високовольтному впливі. Це пов'язано зі зменшенням середнього розміру кристалітів і зниженням рівня мікродеформацій, як в TiN, так в CrN шарах (рис.5).

За даними рентгенівської дифрактометрії подача постійного потенціалу – 230 В приводить до утворення наночарового покриття з віссю переважної орієнтації [111]. В покриттях TiN/CrN імпульсний вплив при – 230 В приводить до появи переважної

орієнтації (311) при 0,1 Па. При більш високому тиску розвивається текстура (111), проте менш досконала, ніж в разі безімпульсного впливу (рис.6).

Збільшення тиску азоту при осадженні TiN/CrN покриттів приводить до зростання періоду кристалічної решітки, що пов'язано з її насиченням атомами азоту. Подача високовольтних імпульсів за рахунок підвищення середньої енергії осаджених частинок приводить до зменшення внутрішніх кристалічних

недосконалостей і пов'язаних з ними мікродеформацій.

Розробка та дослідження нанощарових покриттів ZrN/TiN викликають інтерес, тому що і ZrN, і TiN окремо – найбільш дешеві і найпоширеніші матеріали покриттів в світі. Але монопокриття ZrN і TiN не задовольняють сучасним умовам виробництва, а поєднання їх в шарувату систему дає можливість покращити їх механічні характеристики.

На рис.7 представлені ділянки дифракційних спектрів від багатошарових покриттів з різним числом і товщиною періодів шарів TiN і ZrN. Всі покриття отримані під дією постійного потенціалу підкладки $U_n = -200$ В. В покриттях 1 на

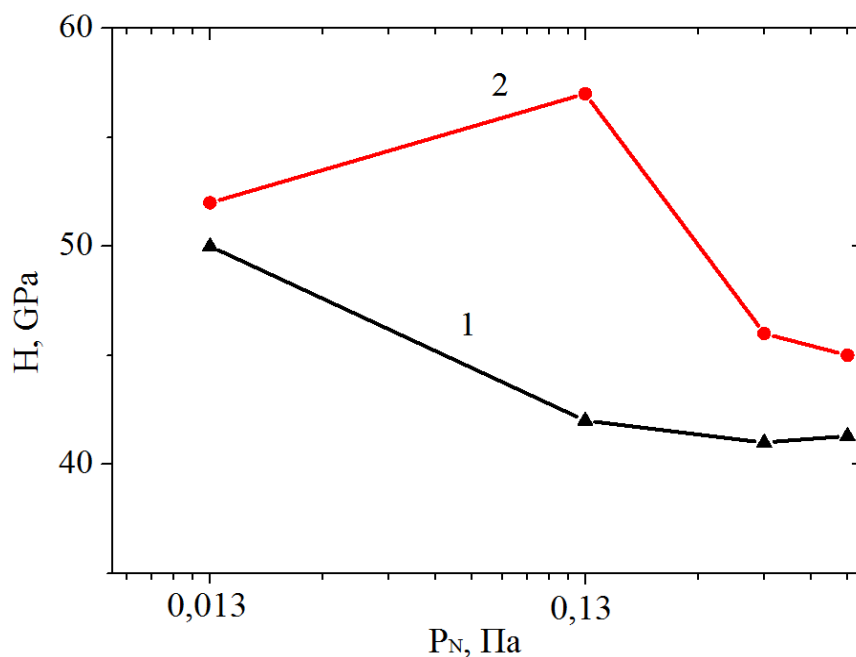


Рис.5 - Залежність мікротвердості багатошарових покриттів TiN/CrN від тиску азоту при осадженні:

1) $U_n = -230$ В;

2) $U_n = -230$ В, $U_i = -700$ В.

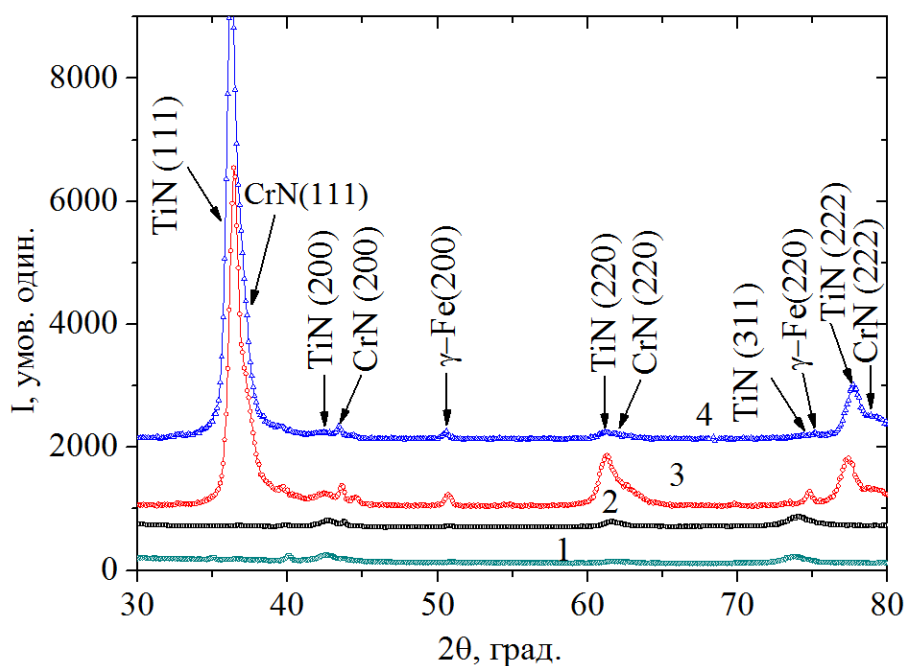


Рис.6 - Ділянки дифракційних спектрів покриттів TiN/CrN, отриманих при

$U_n = -230$ В, $U_i = -700$ В і P_N , Па:

1) 0,001; 2) 0,016; 3) 0,0665; 4) 0,1.

рис.9 кожен з шарів наносили протягом найменшого часу 10 с, що приводить до орієнтовно сумарної товщини періоду 40 нм.

Аналіз субструктурних характеристик, що проводився по виділених дифракційних профілях методом апроксимації функцією Коші показав, що зі зменшенням періоду в шарах відбувається і зменшення середнього розміру кристалітів, а мікродоформація змінюється немонотонно. В шарах ZrN зі зменшенням їх товщини мікродоформації зростають (рис.8, залежність 1) в той час, як в TiN шарах спостерігається їх падіння (рис.8, залежність 2).

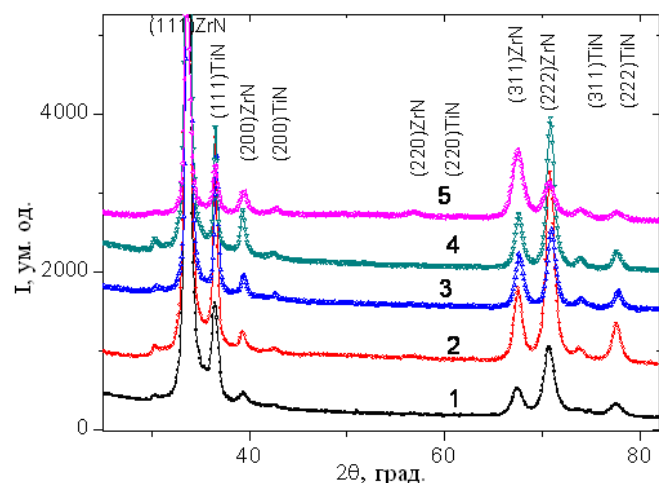


Рис.7 - Ділянки дифракційних спектрів покриттів товщиною 7 мкм ZrN/TiN, отриманих при постійному $U_n = -200$ В з різною товщиною шарів і числом періодів: 1) 534 шари, 2) 359 шарів, 3) 134 шари, 4) 36 шарів, 5) 23 шари.

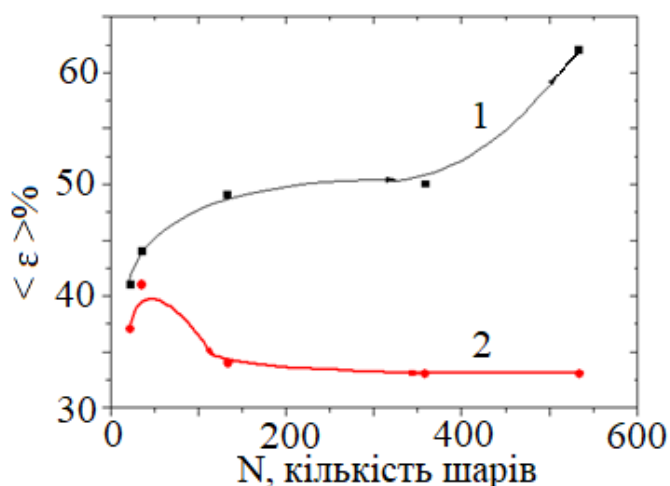


Рис.8 - Зміна мікродоформації $\langle \epsilon \rangle$ від кількості шарів в покриттях ZrN/TiN із загальною товщиною 7 мкм. 1 шари ZrN, 2 шари TiN.

При меншій кількості шарів і, відповідно, найбільшому періоді шарів мікродоформації знижуються в кристалітах обох фаз.

На рис.9 (крива 1) представлені результати вимірювання твердості і модуля пружності (крива 2). Видно, що зі збільшенням числа шарів (і відповідно зменшенням періоду) спостерігається збільшення твердості, особливо в разі переходу від найменшого числа шарів з найбільшим періодом (близько 1,5 мкм).

Модуль пружності змінюється немонотонно (рис.9, крива 2), зростаючи на початковому етапі при збільшенні числа шарів від 23 до 134 (і зменшенню цього періоду від 1,5 мкм до 0,2 мкм). При більшій кількості шарів і меншому періоді зниження величини модуля пружності обумовлено значним збільшенням в цьому випадку кількості нерівноважних міжфазних границь.

Для багатошарових покриттів TiN/ZrN спостерігається низьке значення коефіцієнта тертя ($f \leq 0,1 \dots 0,14$) (рис.10). Аналіз отриманих результатів показує, що для пари «алмаз-покриття TiN/ZrN» є залежність коефіцієнта тертя від відношення Н/Е, яке відображає характеристику пружності матеріалу. Видно, що зі збільшенням відношення Н/Е (тобто при зменшенні пластичності матеріалу і збільшенні відносної твердості) відбувається зменшення проникнення індентора і при цьому зменшення коефіцієнта тертя.

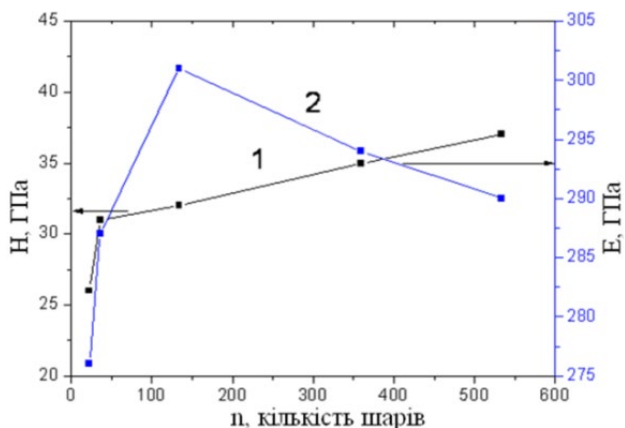


Рис.9 - Результати випробувань твердості і модуля пружності покриттів ZrN/TiN з різною кількістю шарів.

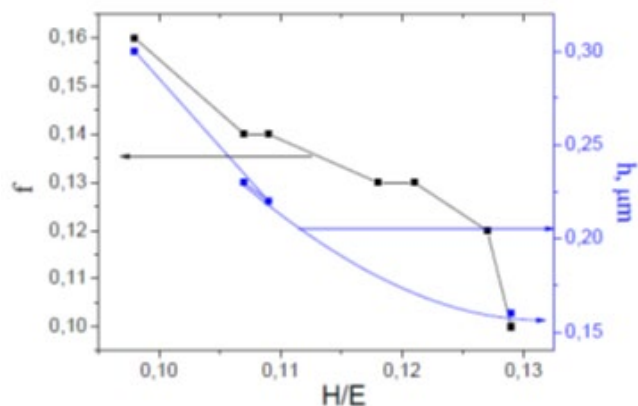


Рис.10 - Залежність зміни коефіцієнта тертя f і глибини проникнення індентора h від відношення H/E в покритті ZrN/TiN.

П'ятий розділ «Структура і фізико-механічні характеристики вакуумно-дугових багат шарових $\text{Mo}_2\text{N}/\text{CrN}$, $\text{Mo}_2\text{N}/\text{ZrN}$ покриттів зі зменшеним коефіцієнтом тертя» присвячений розробці технологій зміцнення поверхні виробів для зниження коефіцієнту тертя і налипання матеріалів контртіла.

Для того, щоб ще зменшити коефіцієнт тертя до 0,1 і налипання матеріалу контртіла були вперше розроблені та досліджені багат шарові $\text{Mo}_2\text{N}/\text{CrN}$ покриття. Для поліпшення адгезійних властивостей між поверхнею підкладки і покриттям застосовувалось очищення прискореними іонами, що приводить до утворення перехідної сірої зони (рис.11) в матеріалі підкладки.

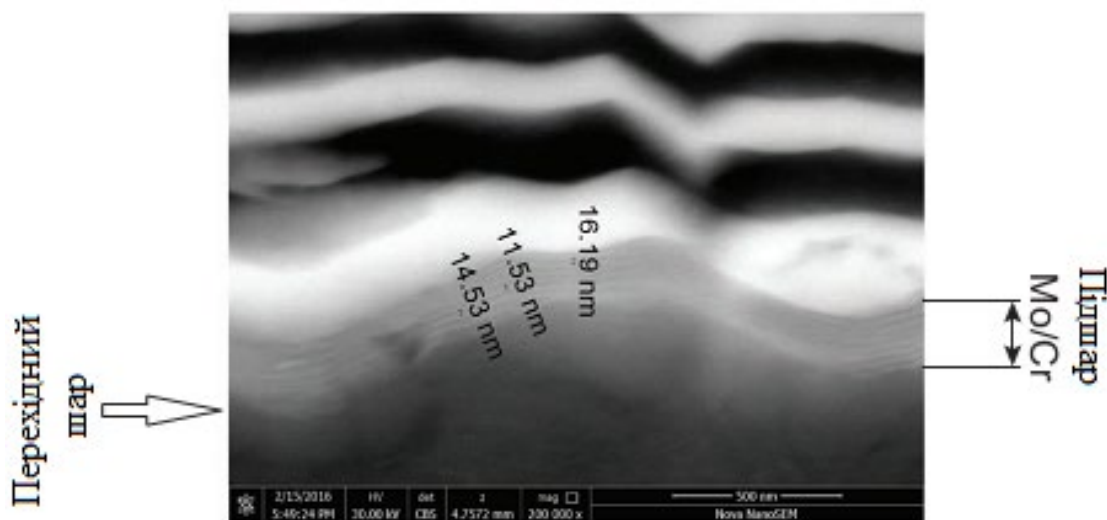


Рис.11 - Поперечний зріз на границі підкладки і багат шарового покриття.

Оскільки очищення поверхні іонами відбувається у вакуумі $P = 0,001$ Па і при негативному потенціалі на підкладці – 1300 В, це призводить до розігріву підкладки та її часткового розпорощення. Однак, невелика кількість матеріалу катода все ж осідає на поверхні підкладки, та дифундує на невелику глибину матеріалу і, таким чином, відбувається формування перехідного шару між покриттям і підкладкою, що показано сірою зоною (рис.11).

На рисунку 12 представлені дані аналізу елементного складу в залежності від тиску азоту P_N і зміни постійного потенціалу $U_{\text{п}}$. Вміст азоту, як легкого елемента впровадження, визначальною мірою залежить від величини P_N при осадженні. Співвідношення в покритті металів Mo і Cr залежить від $U_{\text{п}}$, причому при низькому тиску азоту ця залежність сильніша (крива 1), ніж при високому тиску (крива 2) (рис.12). Причиною спостережуваного ефекту є більш висока середня енергія прискорених іонів Mo і Cr при осадженні покриття, враховуючи, що іони Mo при малому тиску двозарядні.

Рентгенодифракційні дослідження багатошарових $\text{Mo}_2\text{N}/\text{CrN}$ покриттів залежать від величини $U_{\text{п}}$ при осадженні. Визначено, що при низькому $U_{\text{п}} = -20$ В при однаковому типі кристалічної решітки формування в шарах фази (кристалічної решітки структурного типу B1 (ГЦК типу NaCl), що характерно для CrN і $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$) спостерігається переважне орієнтування зростання кристалітів з віссю [311], перпендикулярною площині зростання, що проявляється у відносному посиленні інтенсивності відповідного рефлексу. При цьому в шарах CrN такий тип текстури більш виражений.

При збільшенні $U_{\text{п}}$ (до -150 В) формується інший тип текстури [111], вираженість якої підвищується з ростом товщини шару. При цьому на відміну від малого потенціалу підкладки, коли на великих кутах дифракції відбувається явний поділ рефлексів від відповідних фаз двох шарів, то при $U_{\text{п}} = -150$ В такого поділу не спостерігається, що свідчить про утворення твердого розчину.

Було виявлено, що зі зміною періоду шарів в багатошаровому покритті відбувається і зміна мікротвердості (рис.13, 14). При низькому потенціалі на підкладці $U_{\text{п}} = -20$ В при зменшенні товщини шарів спостерігається підвищення твердості багатошарового композиту до $H = 39$ ГПа.

При більшому $U_{\text{п}} = -150$ В така тенденція зберігається до товщини шарів близько 40 нм, менше якої спостерігається падіння твердості. У зіставленні зі структурними даними можна припустити, що причиною такого падіння є втрата в цьому випадку бар'єрних властивостей міжфазних границь через утворення перемішування високоенергетичних частинок на границях (Mo, Cr)N.

Проведені випробування адгезійної міцності покриттів з найменш тонкими шарами, в яких очікувався найбільший розмірний ефект підвищення твердості. Було зафіксовано (рис.15) досить рівномірну зміну характеристик при зростанні навантаження на індентор. Зношення покриття відбувається без утворення лавинних відколів, що підтверджує характер кривої акустичної емісії.

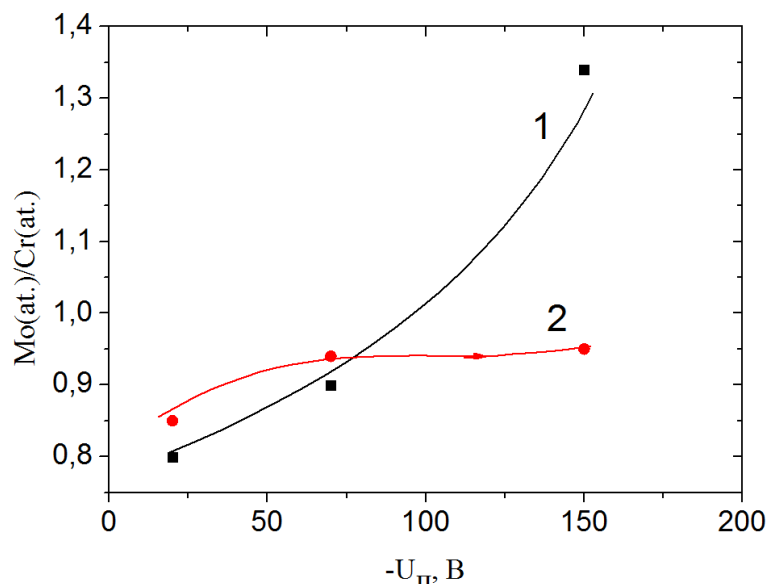


Рис.12 - Співвідношення металів Mo/Cr в покритті в залежності від $U_{\text{п}}$ при $P_N = 0,09 \text{ Па}$ (1) і $P_N = 0,4 \text{ Па}$ (2).

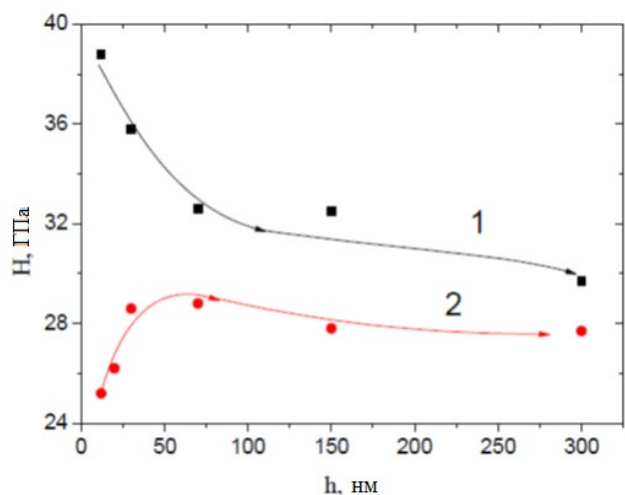


Рис.13 - Зміна мікротвердості (H) від товщини шару (h) при формуванні в умовах подачі негативного потенціалу на підкладці – 20 В (1) і – 150 В (2).

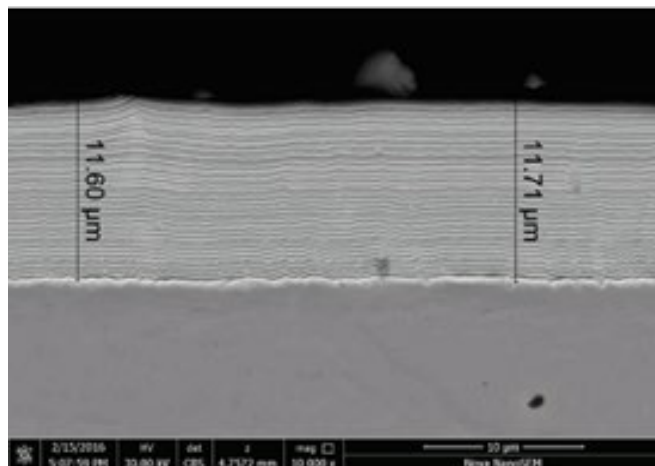


Рис.14 - Вакуумно-дугове багатошарове (88 шарів) $\text{Mo}_2\text{N}/\text{CrN}$ покриття з товщиною шарів 110...140 нм.

Отримані покриття в умовах низького потенціалу підкладки ($U_{\text{п}} = -20$ В) з найвищою твердістю показують високі адгезійні властивості. Так, за даними скретч-випробувань критичне навантаження руйнування становить 145 Н. Саме руйнування носить досить однорідний характер, що проявляється у відсутності виражених відколів на всіх стадіях зносу, які визначаються критичними точками L_C . Коефіцієнт тертя при цьому становить близько 0,13 і практично не змінюється на перших трьох ділянках (до L_{C3}) зносу.

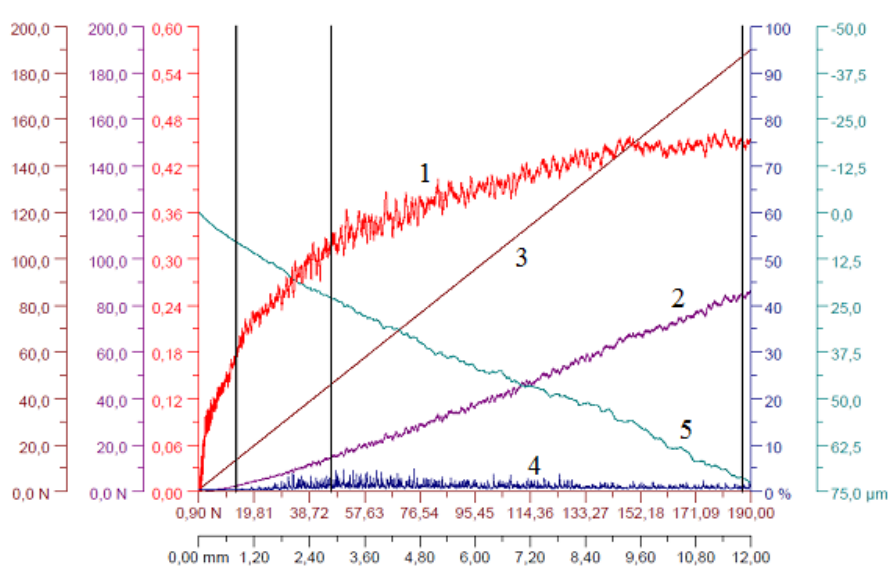


Рис.15 - Результати склерометричних випробувань покриттів товщиною близько 5 мкм. 1 – коефіцієнт тертя, 2 – сила тертя, 3 – нормальна сила, 4 – акустична емісія, 5 – глибина проникнення.

При заміні Cr на Zr були виготовлені багатошарові покриття $\text{Mo}_2\text{N}/\text{ZrN}$ з більшою мікротвердістю до 44 ГПа (рис.16) товщиною 7 мкм. Швидкість осадження кожного з шарів складає ~ 1 нм/сек. Твердість покриттів, отриманих при $U_{\text{п}} = -110$ В без імпульсів, неоднорідно змінюється в діапазоні 32...34 ГПа при малих періодах шару, а зі збільшенням періоду шару мікротвердість збільшується до 37 ГПа і середній розмір кристалітів 10 нм з віссю текстури [311]. У покриттях, отриманих

при $U_n = -110$ В і з імпульсами $U_i = -2000$ В, $f = 7$ кГц, твердість 35-37 ГПа. Однак при відносно невеликих періодах шарів вплив імпульсів приводить до збільшення

рухливості атомів під час дії імпульсу при їх осадженні, що збільшує твердість до 44 ГПа, і може бути пов'язане з ростом площин міжшарових границь і формуванням текстури з віссю [311].

Шостий розділ «Структура і фізико-механічні характеристики вакуумно-дугових багат шарових покриттів на основі високоентропійних та багатокомпонентних сплавів» пов'язаний з необхідністю розробки покриттів з високою термостабільністю, високою міцністю до руйнування для дуже відповідальних виробів.

Були отримані однофазні нітридні покриття на основі високоентропійних сплавів TiVZrNbHf, TiZrNbHf, TiZrHfNbTaY, AlCrVFeCoNiCu, AlCrTiNbSi, AlCrTiZrNbV та інші, що характеризуються високими значеннями твердості (50 ГПа) і модулем пружності (більше 500 ГПа). Дослідження структури методом ТЕМ з високою роздільною здатністю показали, що внутрішня структура зерен складається з кластерів малих розмірів. Розмір таких кластерів досить малий і становить від 2 до 5 нм. Однак поряд з великою твердістю присутні і великі внутрішні напруження, що викликають відлущення покриттів. Тому були розроблені багат шарові покриття, де одним шаром виступає нітридний ВЕС, а другим шаром є інший нітридоутворюючий елемент, наприклад, Мо. Таким чином зменшуються внутрішні напруження у самому покритті і покращуються механічні характеристики.

Були розроблені та

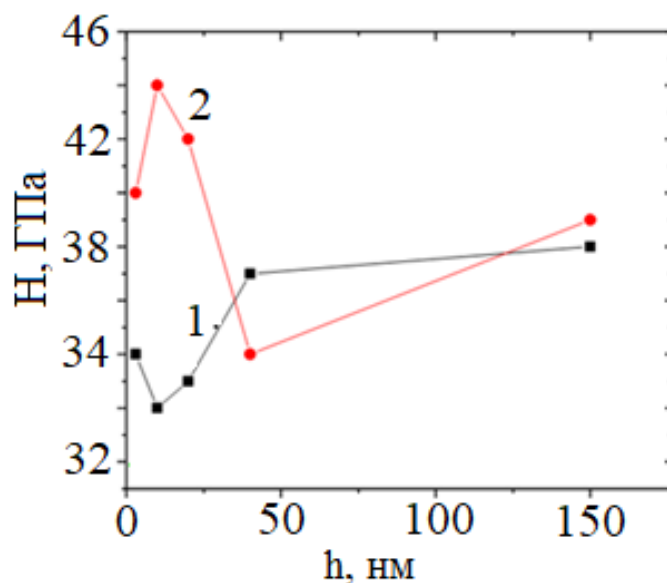


Рис.16 - Залежність зміни мікротвердості покриттів ZrN/Mo₂N від товщини шарів: 1) $U_n = -110$ В, 2) $U_n = -110$ В, $U_i = -2000$ В.

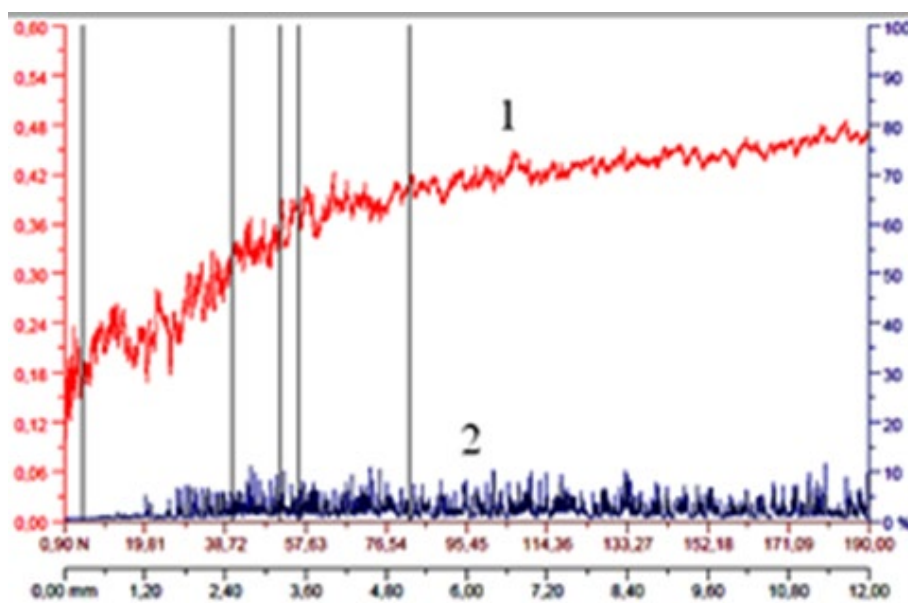


Рис.17 - Скретчтест покриття (TiZrNbHf)N/MoN
1 – коефіцієнт тертя, 2 – акустична емісія

отримані багатошарові покриття $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}/\text{Mo}_2\text{N}$, $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}/\text{WN}$, і $(\text{TiZrNbHf})\text{N}/\text{Mo}_2\text{N}$. Особливий інтерес становить нанощарове покриття $(\text{TiZrNbHf})\text{N}/\text{Mo}_2\text{N}$ завдяки найбільш оптимальним властивостям: висока твердість до 53 ГПа при досить високій пластичності.

Зміна значення коефіцієнта тертя (1) і амплітуди акустичної емісії (2) за результатами склерометричних досліджень свідчить про відсутність тріщин під час дряпання $(\text{TiZrNbTaHf})\text{N}/\text{Mo}_2\text{N}$ і показують, що найбільша величина тиску $L_{C5} = 124,9 \text{ Н}$ (рис.17).

Такі добрі механічні властивості досягаються завдяки оптимальному поєднанню в шарах багатошарового покриття складової високоентропійних нітридів та нітриду молібдену. Нітриди ВЕС забезпечують високу твердість і термостабільність завдяки кластерній структурі (рис.18, б). А Mo_2N додає низький коефіцієнт тертя, та разом вони знижують внутрішні напруження в цілому покритті (рис.18, а).

Хімічний склад покриття після відпаалу практично не змінює співвідношення металевих складових, але призводить до істотної зміни вмісту атомів азоту і примісного

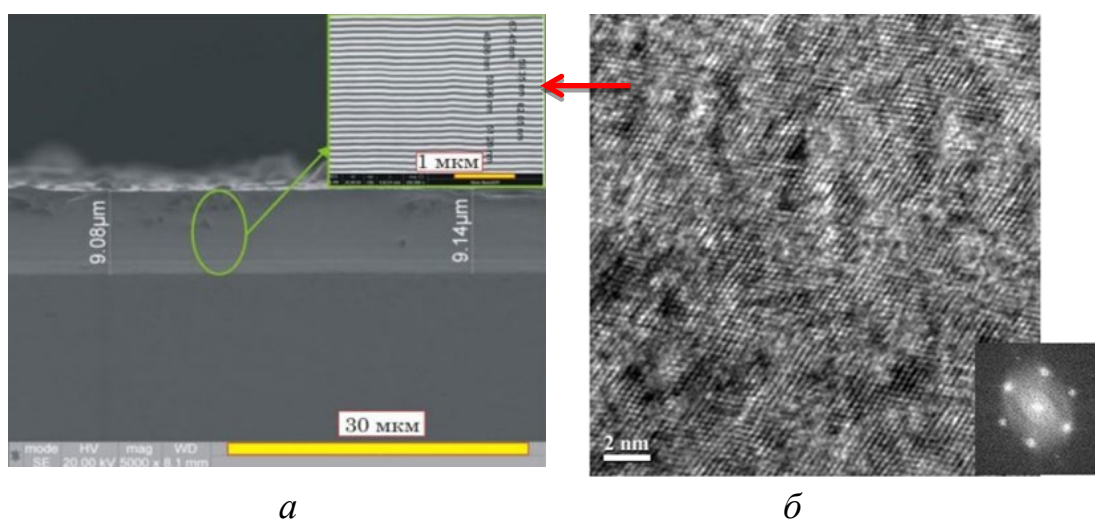


Рис.18 - Зображення багатошарового покриття $(\text{TiZrNbHf})\text{N}/\text{MoN}$, отриманого при $P_N = 0,53 \text{ Па}$, $U_n = -90 \text{ В}$ (серія 2): а – боковий перетин; б – структура високоентропійного шару.

кисню в покритті. Аналіз отриманих дифракційних спектрів показує, що для всіх режимів осадження характерне утворення фаз з кубічною (ГЦК) кристалічною решіткою в обох шарах багатошарових покриттів.

Для розробки надтвердих, термостабільних багатошарових покриттів використовувалося поєднання багатокомпонентних TiAlSiN з шарами **Zr, Nb, Cr, Mo**. Ця потреба виникла з необхідністю обробки загартованих сталей ($63 \pm 2 \text{ НРС}$) з переривчастим різанням. Цю проблему частково може вирішити тільки інструмент з кубічного нітриду бору (PcBN).

Було виявлено, що у багатоелементних нітридів $(\text{TiAlSi})\text{N}$ через високу мікрODEформацію кристалічної решітки міжатомний зв'язок слабшає. У разі створення двошарової композиції $(\text{TiAlSi})\text{N}$ і MeN (Me - Zr, Nb, Cr, Mo) більш стійкі мононітриди мають переважну орієнтацію росту кристалітів у тонких (нанометрових) шарах.

Отримані рентгенівські дифракційні спектри з відокремленими піками показані на рисунку 19. Моношарове покриття (TiAlSi)N характеризується утворенням однофазного стану на основі підрешітки металу ГЦК (структурний тип NaCl).

У покриттях, отриманих при $U_n = -200$ В, у шарах системи (TiAlSi)N (одношарове покриття), а також у системах (TiAlSi)N/CrN, (TiAlSi)N/NbN, (TiAlSi)N/ZrN, формується текстура з віссю [111], а в системі (TiAlSi)N/MoN формується текстура [100].

Розрахунки, проведені з ширини дифракційного профілю, показують, що область змішаних шарів між шарами має середній розмір близько 3 нм.

Механічні дослідження показали, що одношарові покриття (TiAlSi)N мають високу твердість (42,5 ГПа). Це пов'язано із заміною атомів Ti на атоми Al, що призводить до викривлення решітки (TiAl)N і викликає стискаючі напруження. Це перешкоджає руху дислокацій і внаслідок цього збільшується твердість.

У той же час використання (TiAlSi)N шарів у багатошаровій системі призводить до різних ефектів (в залежності від контактуючого шару мононітриду). В системі (TiAlSi)N/ZrN найвища твердість 47,9 ГПа, тоді як в (TiAlSi)N/CrN твердість найменша (23,4 ГПа). Причиною різниці в твердості цих систем може бути різниця у внутрішніх напруженнях в мононітридних шарах. Як показано у шарах ZrN в системі (TiAlSi)N/ZrN, відбувається утворення стискаючих напружень, але ці покриття досить крихкі при ударах та знакозмінному навантаженні. Багатошарові покриття (TiAlSi)N/MoN мають високу твердість 44 ГПа, але при термічних навантаженнях механічні властивості знижуються.

При дослідженні цих покриттів на ріжучому інструменті з PcBN виявилось, що найкращі результати показує система (TiAlSiY)N/CrN.

В зв'язку з тим, що PcBN є діелектриком, адгезійні властивості вносять основний вклад при різанні загартованих сталей НРС 62 ± 2 . Було визначено вплив підготовки і очистки поверхні PcBN під нанесення багатошарового (TiAlSiY)N/CrN покриття (табл.4).

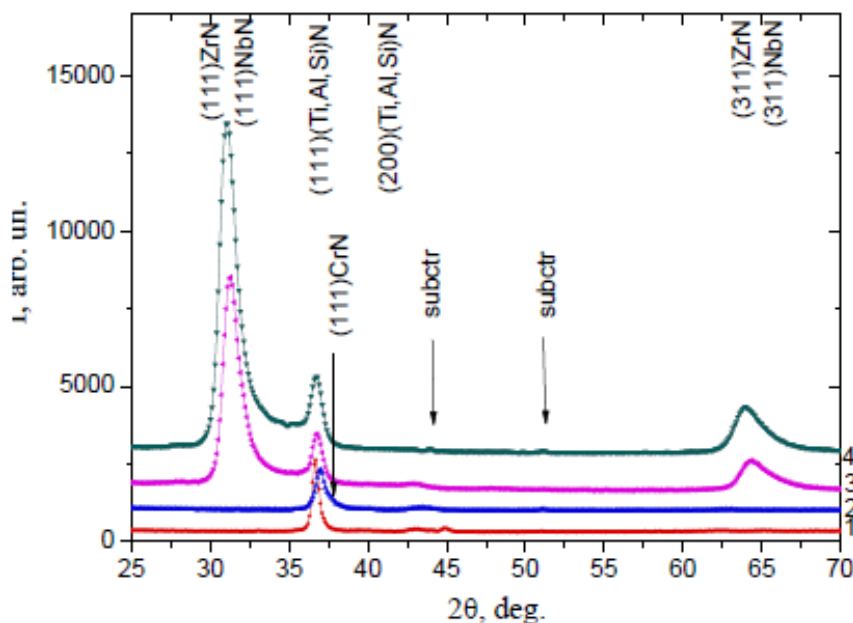


Рис.19 - Рентгенодифракційні спектри покриттів, отриманих при $U_n = -200$ В для систем: 1 – (TiAlSi)N; 2 – (TiAlSi)N/CrN; 3 – (TiAlSi)N/NbN; 4 – (TiAlSi)N/ZrN.

Результати проведених досліджень показують, що висока адгезія наночарового покриття TiAlSiYN/CrN на ріжучій пластині з PcBN забезпечується при очищенні пластини в газовій плазмі (N або Ar) і температурі нагріву $\sim 500^{\circ}\text{C}$ (рис.20).

Таблиця 4

Підготовка ріжучих пластин з PcBN під нанесення (TiAlSiY)N/CrN

Варіант	Умови очищення в вакуумі
1	Іонна очистка в газовій плазмі азоту (20 хв); нанесення підшару хрому (50 нм)
2	Іонна очистка в газовій плазмі азоту (20 хв)
3	Іонна очистка хромом (20 хв); нанесення підшару хрому (50 нм)
4	Іонна очистка в газовій плазмі аргону (20 хв); нанесення підшару хрому (50 нм)

За умов, якщо очищення в газовій фазі не проводилося або поверхня ріжучої пластини при підготовці під нанесення не прогривається до температури 450°C , (наприклад очистка і нанесення підшару металу Cr), не дає змоги забезпечити міцне зчеплення покриття з пластиною PcBN. При скретч-тестах максимальну величину сили сколювання демонструє покриття, нанесене на пластину, підготовлену за варіантом 2 без підшару металу.

Дослідження морфології зростання багаточарових покриттів показало досить високу їх однорідність і планарність при всіх технологічних параметрах осадження. Крапельна

неоднорідність виявлялася на поверхні і не призводить до суттєвого порушення планарності і середньої товщини (рис.25). Товщина шарів становила близько 10-13 нм при загальній товщині 4 мкм.

При різанні загартованої сталі НРС 62 ± 2 наночарове захисне покриття (TiAlSiY)N/CrN істотно (в 1,6 рази) знижує знос ріжучого інструменту по задній поверхні (рис.21). Тому при підготовці ріжучих пластин під нанесення

треба використовувати очистку в газовій плазмі і нанесення багаточарового покриття TiAlSiYN/CrN з періодом шарів 20 ... 30 нм. Додаток ітрію в цю систему

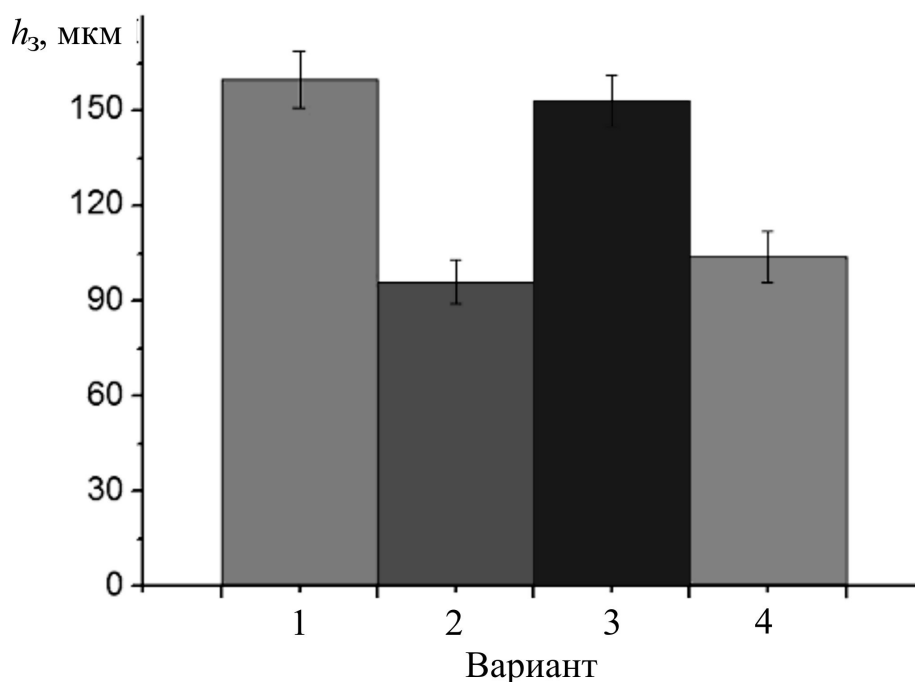


Рис.20 - Величина фаски зносу інструментів з покриттям (TiAlSiY)N/CrN після 9 хвилин різання 1-4 - варіанти підготовки ріжучих пластин перед осадженням.

призводить до підвищення мікротвердості до 45 ГПа. Ці покриття видержують температуру в зоні різання до 900...1100°C.

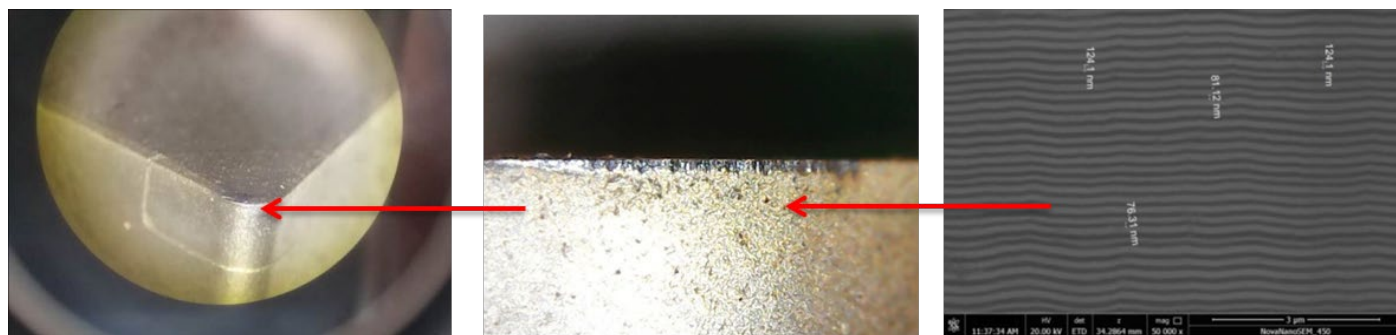


Рис.21 - Поверхня ріжучої пластини з кубічного нітриду бору з нанесеним зносостійким наношаровим вакуумно-дуговим $TiAlSiYN/CrN$ покриттям.

Сьомий розділ «Азотування сталі з подальшим нанесенням багатошарових покриттів в єдиному технологічному процесі» присвячений такому. Широко використовуваним методом по зміцненню сталевих поверхонь є азотування, яке стоїть на другому місці після загартовування. Іонно-плазмові методи дають можливість проводити процеси азотування протягом кількох годин у порівнянні з десятками годин при пічному азотуванні. Було розроблено дві технології, що дають можливість збільшити як глибину, так і швидкість азотування в порівнянні з раніше відомими методами.

Прискорене азотування високолегованої сталі 12X18H10T було досягнуто за рахунок нанесення тонкого шару молібдену ~ 20-30 нм з подальшим азотуванням в газовій плазмі дугового розряду (рис.22).

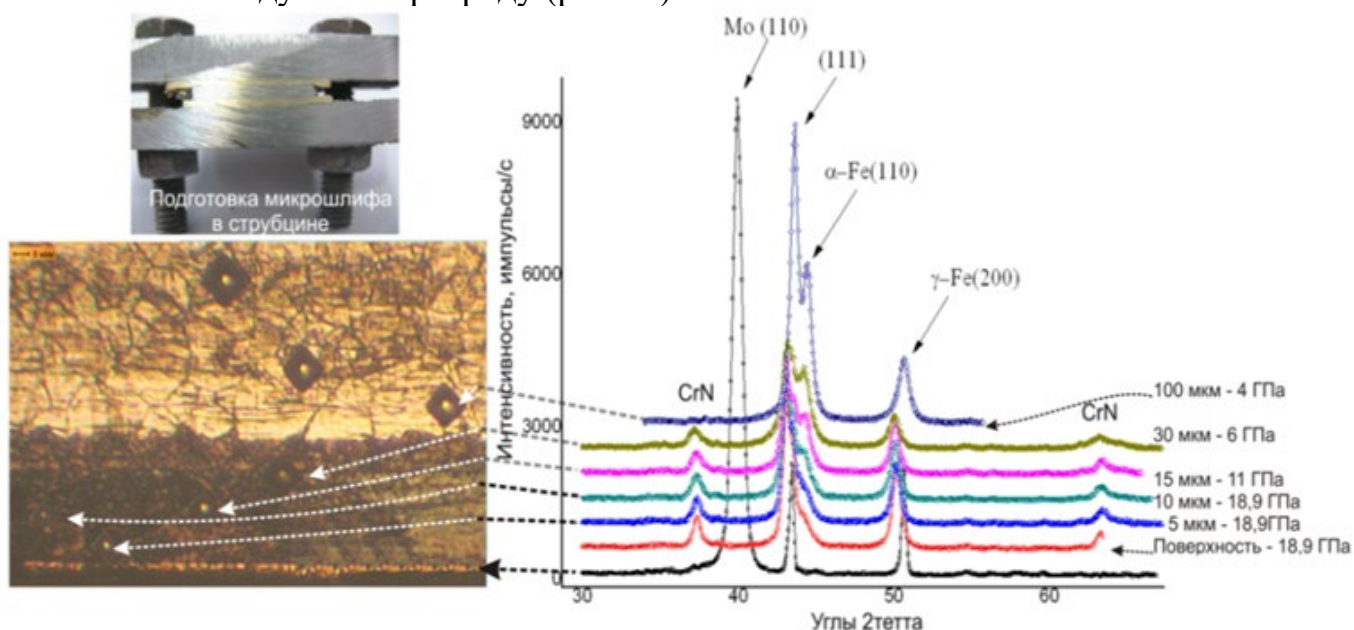


Рис.22 - Пошаровий аналіз сталі після азотування (мікрофотографія шліфа бічної поверхні з відбитками випробувань твердості і ділянки рентгендифракційних спектрів): 1 - з покриттям Мо після азотування; 2 - з поверхні; 3 - після зішліфовки 5 мкм, 4 - 10 мкм, 5 - 15 мкм, 6 - 30 мкм і 7 - 100 мкм.

Це дало змогу збільшити глибину азотованого шару за один і той же час на 30% в порівнянні з таким же азотуванням у дуговому розряді. А нанесення тонкого шару молібдену 10...20 нм дещо збільшує і мікротвердість азотованої поверхні за рахунок дифузії молібдену і утворення нітридів.

Після іонного азотування в дуговому розряді дифракційний спектр поверхневого шару показує наявність CrN фази і γ -Fe₄N фази зі збільшеним періодом (визначає зрушення піків в сторону малих кутів), причиною чого може бути розчинення азоту в решітці Fe. Подібний дифракційний спектр проявляється на глибинах до 30 мкм. Одночасно на дифракційних спектрах зі збільшенням глибини виявляється пік α -Fe складової, з появою якої зв'язується падіння твердості.

Друга технологія збільшення глибини азотування шару за рахунок хіміко-термічної обробки сталей пов'язана зі зміною послідовності технологічних операцій, тобто спочатку проводиться азотування зразка, а потім його високотемпературна обробка. До теперішнього часу вважалося, що азотування деталей з низькою температурою відпуску неможливе. Ця технологія зміцнення сталей дає можливість збільшити твердість приповерхневого шару на глибину до 2000 мкм.

На рис.23 показано підвищення твердості після азотування з хіміко-термічною обробкою відносно загартованої сталі X12MФ на глибину до 2000 мкм. Метод глибинного азотування дає змогу підвищити твердість для: 40Х до 8,5 ГПа; X12MФ

до 8 ГПа; Р6М5 до 9,3 ГПа. Рентгенівські дослідження по глибині показали, що в модифікованому шарі формується дві фази Fe₃N і Fe₄N.

Розробка такої технології модифікації поверхні дала можливість збільшити стійкість пуансонів в 2-4 рази, і перейти на більш дешеву сталь.

Нанесення багатошарових покриттів на попередньо азотовану поверхню. Дуже часто для вирішення проблем захисту матеріалів від руйнування доводиться вирішувати комплексну задачу азотування сталі та нанесення зносостійкого покриття (рис.24). Пічне азотування або іонне азотування в тліючому розряді не дає можливості наносити вакуумно-дугові покриття без механічної обробки азотованого шару, оскільки на його поверхні присутній шар ϵ -фази Fe₂₋₃N, який розкладається при температурі близько 300°C. Тому метод азотування в газовій плазмі дугового розряду, при якому відсутній шар ϵ -фази, і нанесення багатошарових покриттів у

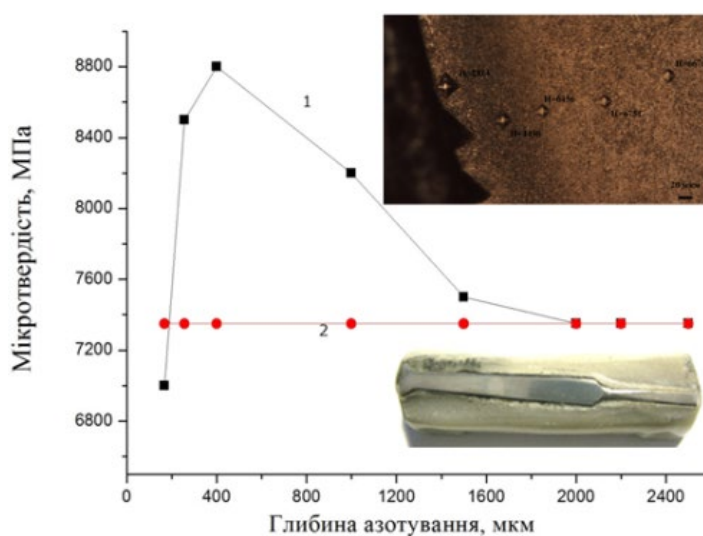


Рис.23 - Залежність твердості пуансонів зі сталі X12MФ по глибині з фотографіями поперечних шліфів з відбитками індентування. 1 - азотований шар, 2 - загартована сталь (без азотування).

єдиному технологічному циклі практично не має альтернатив. Азотування в газовій плазмі дугового розряду призводить до часткового розпилення поверхні зразків і її активації. Азотування призводить до підвищення твердості поверхні сталі. Наприклад, X18H10T має твердість 3 ГПа, азотований шар $\sim 8\text{...}12$ ГПа, а багат шарові покриття можуть досягати твердості 40-50 ГПа. Тому вплив великих напружень в покритті приходить вже на азотований шар, а взаємна дифузія призводить до найкращої адгезії. Багат шарове покриття (рис.25), з 9 шарами дає змогу побачити концентрацію елементів по товщині. Піки Cr і Mo носять хвилеподібний характер, наприклад, при зростанні концентрації Cr зменшується концентрація Mo (рис.25).

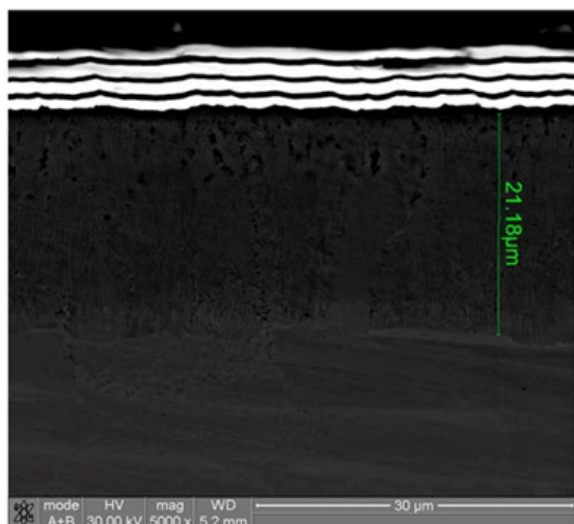


Рис.24 - Поперечний зріз азотованого шару з багат шаровим покриттям MoN/CrN.

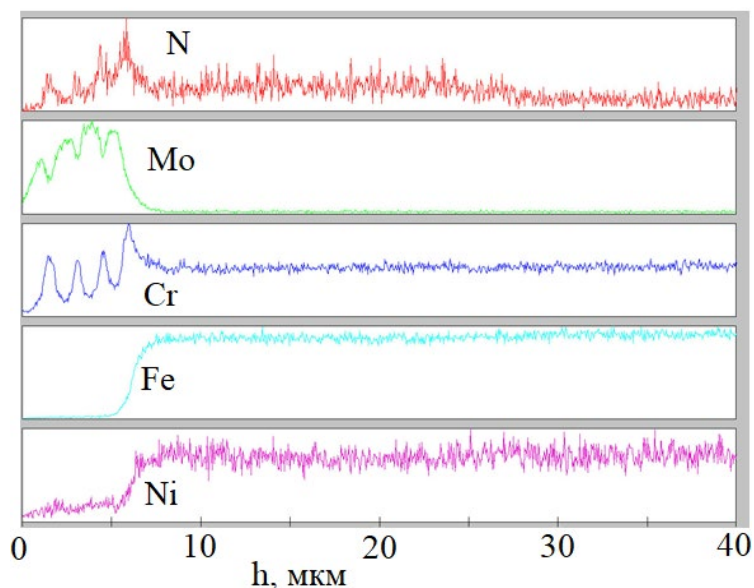


Рис.25 - Розподіл елементів вздовж осі поперечного зрізу.

При зменшенні товщини шарів в покритті фіксуються тільки загальні значення елементів покриття. Азотування нержавіючої сталі 12X18H10T призводить до збільшення твердості до 9 ГПа на глибину близько 20 мкм, і потім поступово твердість знижується до глибини 40-50 мкм. Це пов'язано з концентрацією азоту, яка приповерхневих шарах багат шарового покриття максимальна. Максимальний вміст азоту в покритті знаходиться на глибині 7 – 8 мкм і потім знижується в міру переходу покриття до азотованого шару. Кількість азоту в шарах CrN істотно більше, ніж в γ -Mo₂N. Глибина дифузії атомів азоту в нержавіючу сталь 12X18H10T досягає 40 мкм і більше.

ВИСНОВКИ

В результаті проведення комплексних наукових досліджень і промислових випробувань вирішена важлива науково-технічна проблема з виявлення закономірностей формування зміцнюючих багат шарових наноструктурних вакуумно-дугових покриттів на основі нітридів тугоплавких металів і розробки фізико-технологічних основ іонно-плазмової модифікації поверхні

інструментальних сталей і кераміки для поліпшення функціональних властивостей виробів, і підвищення їх надійності.

1. Вперше отримані та досліджені фізико-механічні характеристики багатошарових покриттів Me/MeN з товщиною до 200 мкм, визначені оптимальні товщини м'якого (безнітридного 30 нм) і твердого (нітридного 300 нм) шарів, що дає можливість створювати покриття з високим опором утворенню тріщин і твердістю (20 ... 25 ГПа).

2. Шляхом регулювання періодів шарів TiN/MoN, TiN/CrN, TiN/ZrN, MoN/CrN, MoN/ZrN покриттів вирішена проблема створення альтернативи багатокомпонентним покриттям із загальною товщиною до 15 мкм на ріжучому інструменті і деталях машин, що досягається за рахунок зменшення періодів до 10 – 20 нм.

3. Вперше показано, що при практично однакових фізико-механічних властивостях покриттів TiN і ZrN різниця в параметрах решітки забезпечує надвисоку твердість в покриттях, створених наночарами TiN/ZrN, які чергуються. Визначено оптимальну величину періоду шарів TiN і ZrN (20 ... 40 нм), яка дає можливість забезпечити твердість покриття на рівні 40 ... 43 ГПа.

4. Створено і реалізовано процеси синтезу, досліджені характеристики, виготовлені дослідні партії ріжучого інструменту (фрез) з багатошаровим покриттям MoN/CrN з твердістю 39 ГПа і низьким коефіцієнтом тертя ($\sim 0,1$), що дало можливість їх застосовувати для обробки «в'язких» матеріалів. Ці покриття можливо осаджувати при відносно низьких температурах 150 ... 200°C, що є критичним для конструкційних сталей з низькою температурою відпуску.

5. Вперше отримані багатошарові покриття на основі високоентропійних сплавів, які дають можливість значно поліпшити фізико-механічні властивості покриттів для збільшення ресурсу роботи інструментів. Найбільша твердість 52 ГПа при максимальній величині навантаження в склерометричних випробуваннях становить 124,9 Н, а малий знос $(0,39 - 2,12) \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ мм}^{-1}$ робить такі покриття найбільш універсальними і перспективними.

6. Вперше розроблено технологію вакуумно-дугового азотування сталей з використанням в якості активатора дифузії азоту шару Мо товщиною ~ 20 нм, що дає змогу значно збільшити твердість поверхні до 18 ГПа при збільшенні загальної глибини модифікованого шару до 45 мкм за рахунок запобігання зворотної дифузії азоту при іонному азотуванні і утворення MoN.

7. Вперше отримані багатошарові (з періодом 20 нм) покриття (TiAlSiY)N/CrN на PcBN з адгезійною міцністю 184 Н, що досягається за рахунок очистки в газовій плазмі Ar або N. Визначено підвищення ресурсу роботи ріжучої пластини PcBN з (TiAlSiY)N/CrN покриттям більш ніж у 2 рази.

8. Проведені комплексні випробування в заводських умовах деталей машин і інструментів з нанесеними іонно-плазмовими багатошаровими покриттями і попередньо азотованими поверхнями основи. Це дало змогу виявити три основні умови що підвищують функціональні властивості, а саме наноструктурність, багатошаровість та відмінність властивостей шарів, що чергуються.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Руденко В.П., **Столбовой В.А.**, Сердюк И.В., Картмазов К.Г. Система управления нанесением сверхтвердых нанослойных вакуумно-дуговых покрытий // Восточно-европейский журнал передовых технологий.– 2010.– Т. 6/1(48).– С.66-69.
2. Андреев А.А., Соболев О.В., Горбань В.Ф., **Столбовой В.А.**, Мамон В.В. Исследование фазового состава, структуры и свойств многослойных вакуумно-дуговых нанокристаллических покрытий Ti-Mo-N // Физическая инженерия поверхности.– 2010.– Т.8, №1.– С.28–35.
3. Соболев О.В., Андреев А.А., Горбань В.Ф., **Столбовой В.А.**, Фильчиков В.Е. Влияние потенциала подложки при осаждении и размерного фактора на структуру, напряженное состояние и физико-механические характеристики многослойных TiN/Ti покрытий // Физическая инженерия поверхности.– 2011.– Т.9, №3.– С.188-195.
4. Соболев О.В., Андреев А.А., Григорьев С.Н., Горбань В.Ф., **Столбовой В.А.**, Сердюк И.В., Фильчиков В.А. Закономерности структурообразования при вакуумно-дуговом осаждении многослойных наноструктурных TiN-MoN покрытий // Восточно-Европейский журнал передовых технологий.– 2011.– №6/5 (50).– С.4-9.
5. Соболев О.В., Андреев А.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., **Столбовой В.А.**, Сердюк И.В., Фильчиков В.Е. О воспроизводимости однофазного структурного состояния многоэлементной высокоэнтропийной системы Ti-V-Zr-Nb-Hf и высокотвердых нитридов на ее основе при их формировании вакуумно-дуговым методом // Письма в ЖТФ.– 2012.– Т.38, В.13.– С.40-46.
6. Grankin S.S., Beresnev V.M., Sobol O.V., Nyemchenko U.S., **Stolbovoy V.A.**, Turbin P.V., Meylehov A.A., Arsenko M.Ju. Mechanical properties of multilayered coatings MoN/CrN obtained by means of vacuum-arc deposition method // East Eur. J. Phys.– 2015.– V.2, No.3.– P.22-25.
7. Andreev A.A., Voyevodin V.N., Sobol' O.V., Gorban' V.F., Kartmazov G.N., **Stolbovoy V.A.**, Levenets V.V., Lysan D.V. Regularities In The Effect Of Model Ion Irradiation On The Structure And Properties Of Vacuum-Arc Nitride Coatings // Problems of atomic science and technology.– 2013.– №5 (87).– P.142-146.
8. Pogrebnyak A.D., Bondar O.V., Erdybaeva N.K., Plotnikov S.V., Turbin P.V., Grankin S.S., **Stolbovoy V.A.**, Sobol O.V., Kolesnikov D.A., Kozak C. Influence of thermal annealing and deposition conditions on structure and physical-mechanical properties of multilayered nanosized TiN/ZrN coatings // Przegląd elektrotechniczny.– 2015.– V.2015, No12.- P.228-233.
9. Соболев О.В., Андреев А.А., Горбань В.Ф., **Столбовой В.А.**, Пинчук Н.В., Мейлехов А.А. Влияние толщины бислоев TiN/ZrN на структуру и свойства многослойных покрытий, полученных вакуумно-дуговым испарением // Вопросы атомной науки и техники.- 2015. No 2(96).- P.124-129.
10. Соболев О.В., Андреев А.А., Шепель С.В., Дмитрик В.В., Погребной Н.А., Ищенко Г.И., Князев С.А., Пинчук Н.В., Мейлехов А.А., **Столбовой В.А.**, Сологуб М.О., Кривобок Н.А. Использование структурного подхода при оценке эффективности газового и ионного азотирования сталей // Физическая инженерия поверхности.- 2015.- Т.13, No2.- P.202-208.

11. Береснев В.М., Соболев О.В., **Столбовой В.А.**, Литовченко С.В., Колесников Д.А., Немченко У.С., Мейлехов А.А., Постельник А.А. Влияние на механические характеристики толщины слоев в многослойных покрытиях MoN/CrN, осаждаемых под действием отрицательного потенциала смещения // Журнал нано- та електронної фізики.– 2016.– Т.8, № 1.– Р.01043.
12. Соболев О.В., Андреев А.А., **Столбовой В.А.**, Князев С.А., Бармин А.Е., Кривобок Н.А. Исследование влияния режимов ионного азотирования на структуру и твердость стали // Восточно-Европейский журнал передовых технологий ISSN 1729-3774.– 2016.– 2/5 (80).– С.63-68.
13. Nyemchenko U.S., Beresnev V.M., Sobol O.V., Lytovchenko S.V., **Stolbovoy V.A.**, Novikov V.Ju., Meylekhov A.A., Postelnyk A.A., Kovaleva M.G. Structure and mechanical properties of nitride multi-layer systems on the basis of high entropy alloys and transition metals of group VI // Problems of atomic science and technology.– 2016.– №1 (101).– Р.112-120.
14. Береснев В.М., Соболев О.В., Литовченко С.В., Немченко У.С., **Столбовой В.А.**, Колесников Д.А., Мейлехов А.А., Постельник А.А., Турбин П.В., Маликов Л.В. Влияние высокоэнтропийных составляющих нитридных слоев на содержание азота и твердость вакуумно-дуговых многослойных покрытий (TiN-Cu)/(AlNbTiMoVCr)N // Журнал нано- та електронної фізики.– 2016.– Т.8, №2.– 02057.
15. Beresnev V.M., Klimenko S.A., Sobol' O.V., Grankin S.S., **Stolbovoi V.A.**, Turbin P.V., Novikov V.Y., Meilekhov A.A., Litovchenko S.V., Malikova L.V. Effect of the deposition parameters on the phase-structure state, hardness, and tribological characteristics of Mo₂N/CrN vacuum-arc multilayer coatings // Journal of Superhard Materials.– 2016.– V.38, Issue 2.– P.114-122.
16. Beresnev V.M., Sobol' O.V., Pogrebnyak A.D., Grankin S.S., **Stolbovoi V.A.**, Turbin P.V., Meilekhov A.A., Arsenko M.Y. Structure engineering in vacuum-arc-deposited coatings of the MoN-CrN system // Technical Physics Letters.– 2016.– V.42, Issue 5.– P.532-535.
17. **Столбовой В.А.** Методы пайки изделий в вакууме с помощью вакуумно-дугового разряда // Журнал физики и инженерии поверхности.– 2016.– Т.1, №2, С.152-157.
18. Андреев А.А., Коваленко В.И., Маринин В.Г., Мартыненко Л.И., **Столбовой В.А.** Эрозия вакуумно-дуговых многослойных металл-нитридных покрытий на основе Ti, Zr, Cr, Mo при воздействии кавитации // Scientific Journal «Science Rise».– 2016.– № 5/2 (22).– Р.34-39.
19. Гранкин С.С., Береснев В.М., Соболев О.В., Литовченко С.В., **Столбовой В.А.**, Колесников Д.А., Мейлехов А.А., Постельник А.А., Торяник И.Н. Влияние высоковольтного постоянного потенциала смещения на структуру и свойства многослойного композиционного материала MoN/CrN с разной толщиной слоев // Вопросы атомной науки и техники.– 2016.– №1 (101).– С.154-159.
20. **Столбовой В.А.** Влияние толщины периода многослойного покрытия MoN/CrN на физико-механические характеристики // Журнал фізики та інженерії поверхні.– 2016.– Т.1, №3.– С.320-328.
21. Колесников Д.А., Немченко У.С., Береснев В.М., Соболев О.В., Новиков В.А., Литовченко С.В., **Столбовой В.А.**, Гончаров И.Ю., Турбин П.В., Маликов Л.В.

Многослойные нитридные покрытия (TiZrNbHf)N/MoN // Журнал нанотехнологической физики.– 2016.– Т.8, №3.– С.03045 (6сс).

22. **Столбовой В.А.** Влияние толщины слоев многослойного покрытия TiN/MoN и глубины азотирования на структурные и механические характеристики стали 12X18H10T // Журнал фізики та інженерії поверхні.– 2017.– Т.2, № 2.– С.80-85.

23. Sobol' O.V., Andreev A.A., Bochulia T.V., **Stolbovoy V.A.**, Gorban' V.F., Yanchev A.V., Meylekhov A.A. Structure and physics mechanical properties of multiperiod vacuum-arc coatings on the basis of two-layer system TiN_x/ZrN_x // Journal of nano- and electronic physics. – 2017.– Vol.9, No 1.– P.01032(6pp).

24. Береснев В.М., Соболев О.В., Погребняк А.Д., Литовченко С.В., Клименко С.А., **Столбовой В.А.**, Сребнюк П.А., Манохин А.С., Ковалёва М.Г., Новиков В.Ю., Мейлехов А.А., Немченко У.С., Бармин А.Е., Турбин П.В. Структура и механические свойства вакуумно-дуговых покрытий системы TiAlSiY, осажденных в азотной атмосфере // Физика и химия обработки материалов.– 2017, № 2.– С.34-43.

25. Gorban V.F., Andreev A.O., Stolbovoi V.A., Buzhinets E.I., Kostenko A.D. Properties of a Composite Multilayered Hard Coating Zr-ZrN // Journal of Superhard Materials.– 2017.– V.39, No.5.– P.349-354.

26. **Столбовий В.О.** Вплив товщини шарів MoN_x/CrN_y у багатошаровому покритті і азотування на структурні і механічні характеристики // Journal of nano- and electronic physics.– 2017.– V.9, No5. P.05038(4pp).

27. Sobol' O.V., Postelnyk A.A., Meylekhov A.A., Andreev A.A., **Stolbovoy V.A.**, Gorban V.F. Structural engineering of the multilayer vacuum arc nitride coatings based on Ti, Cr, Mo and Zr // Journal of nano- & electronic physics.– 2017.– Vol.9, №3.– P.03003 (6 pp).

28. Sobol' O.V., Meylekhov A.A., Mygushchenko R.P., Postelnyk A.A., Sagaidashnikov Yu.Ye., **Stolbovoy V.A.** Mixing on the boundaries of layers of multilayer nanoperiod coatings of the TiN_x/ZrN_x system: simulation and experiment // Journal of nano - and electronic physics.– 2017.– V.9. – Issue 6.– P.06021-1–06021-6.

29. Манохин А.С., **Столбовой В.А.**, Закиев И.М., Клименко С.А., Береснев В.М., Клименко С.А., Найденко А.Г., Закиев В.И., Мельничук Ю.А., Копейкина М.Ю. Влияние подготовки режущих пластин из PcBN под напыление на адгезионную прочность в системе «покрытие-основа» и эксплуатационные характеристики инструмента. ISSN 2078-7677. // Високі технології в машинобудуванні.– 2018.– В. 1 (28).– С.98-109.

30. Gorban' V.F., Andreev A.O., Karpets M.V., **Stolbovoy V.A.**, Kanzir O.V., Rokitska O.A., Buzynets O.I. Structural state and properties of nitride coatings based on the highly entropic alloy Ti₃₀Zr₂₅Nb₂₀Hf₁₅Ta₁₀Y₅. ISSN 1063 4576 // Journal of Superhard Materials.– 2018.– Vol.40, No.1.– P.21-25.

31. Beresnev V.M., Sobol O.V., Nyemchenko U.S., Lytovchenko S.V., Gorban G.F., **Stolbovoy V.A.**, Kolesnikov D.A., Meylekhov A.A., Postelnyk A.A., Novikov V.Yu. The influence of nitrogen pressure on the structure of condensates, obtained at vacuum-arc deposition from high entropy alloy AlCrTiZrNbY // Problems Atomic Sci. Technol. – 2016.– No.2.– P.83-86.

32. Sobol O.V., Postelnyk A.A., Mygushchenko R.P., Gorban V.F., **Stolbovoy V.A.**, Zvyagolskiy A.V. The effect of constant and high voltage pulse bias potentials on the structure and properties of vacuum-arc (TiVZrNbHf)N_x coatings // Journal of nano- and electronic physics.– 2018.– V.10, No2.– 02035 (6pp).

33. Bondar O.V., Pogrebnjak A.D, Takeda Y., Postolnyi B., Zukowski P., Sakenova R., Beresnev V., **Stolbovoy V.** Structure and properties of combined multilayer coatings based on alternative triple nitride and binary metallic layers. // Part of the Lecture Notes in Mechanical Engineering book series (LNME) 2019. Pages 31-40.

34. Sobol' O.V., Andreev A.A., Gorban' V.F., Postelnyk H.O., **Stolbovoy V.A.**, Zvyagolsky A.V., Dolomanov A.V., Kraievska Z.V. The use of negative bias potential for structural engineering of vacuum-arc nitride coatings based on high-entropy alloys. ISSN 1562-6016 // Problems of atomic science and technology.– 2019.– №2(120).– P.127-135.

35. Novikov V.Y., Beresnev V.M., Kolesnikov D.A, Ivanov O.N., Lytovchenko S.V., **Stolbovoy V.A.**, Kolodiy I.V., Kozachenko A.O, Kovaleva M.G., Kritsyna E.V. Glukhov O.V. Structure and mechanical properties of multilayer coatings (TiAlCrY)N/ZrN // Problems of Atomic Science and Technology.– 2019.– V. 120, Issue 2.– P.116-120.

36. Дейнеко Л.Н., Лобода П.И., Андреев А.О., **Столбовой В.О.**, Романова Н.С., Борисенко А.Ю. Разработка параметров комплексной технологии обработки основных жестких элементов противопулевых бронежилетов // Металознавство та термічна обробка металів.– 2019.– №3(86).– С.37-44.

37. Горбань В.Ф., Андреев А.О., **Столбовой В.А.**, Мыслывченко А.М., Костенко А.Д. Свойства вакуумно-дуговых многослойных металл – нитрид металла покрытий. ISSN 0203-3119. Надтверді матеріали, 2020, № 1.– С.67-72.

38. Патент України на корисну модель № 117008. / Спосіб хіміко-термічної обробки сталевих виробів / Андреев А.О., Александров В.О., Жиров О.С., Соболев О.В., **Столбовий В.О.**, Шевченко С.М. бюл. № 11., 12.06.2017.

Наукові праці апробаційного характеру:

39. Andreev A.A., Sobol O.V., Gorban V.F., **Stolbovoy V.A.**, Serdyuk I.V. Multilayer vacuum – arc coatings Ti-Mo-N: production and study. Materials 1st International Conference «Nanomaterials: Applications and Properties» NAP-2011, Alusta, Crimea, Ukraine, p.83-87.

40. Соболев О.В. Андреев А.А., Григорьев С.Н., Волосова М.А., Горбань В.Ф., **Столбовой В.А.**, Фильчиков В.Е. Структура и физико-механические характеристики вакуумно-дуговых многослойных наноструктурных Ti/TiN покрытий. Материалы 5-ой Международной научной конференции «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур» ФММН-2011г. Харьков, 2011, С.140-142.

41. Андреев А.А., Соболев А.А., **Столбовой В.А.**, Киданова Н.В. Закономерности формирования фазово-структурного состояния TiN-MoN многослойных вакуумно-дуговых покрытий. Труды 3-й Международной Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений», Киев, 2012, С.156.

42. Фирстов С.А., Андреев А.А., Горбань В.Ф., Даниленко Н.И., Крапивка Н.А., **Столбовой В.А.** Новый класс сверхтвердых нитридных покрытий на основе

многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов. Материалы 14-й Международной научно-практической конференции «Технология упрочнения, нанесения покрытий и ремонта: теория и практика», Санкт-Петербург, 2012, ч. 2, С.572-577.

43. Sobol' O.V., Andreev A.A., Grigoriev S.N., Volosova M.A., **Stolbovoy V.A.**, Serdyuk I.V., Antonenkova G.V. The influence of thickness of the layers on structural phase and strained state of multiperiod nanolayer Ti/TiN coatings. Proceedings of the 2nd International Conference "Nanomaterials: Applications and Properties – 2012 Alushta (NAP-2012), 2012.– V.1, No 2, p. 02NFC05.

44. Andreev A.A., Voyevodin V.N., Sobol' O.V., Gorban' V.F., Kartmazov G.N., **Stolbovoy V.A.**, Levenets V.V., Lysan D.V. Regularities in the Effect of Model Ion Irradiation on the Structure and Properties of Vacuum-Arc Nitride Coatings // International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials», Bukovel, 2013, с.280.

45. Andreev A.A., Voevodin V.N., Sobol' O.V., Gorban' V.F., Filchikov V.E., **Stolbovoy V.A.**, Levenets V.V., Lysan D.V. Effect of Ion Irradiation on the Structural State of the Vacuum-Arc Nitride Coatings. Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties, Vol. 2, No 3, 03PISERE08 (4pp) Alushta (2013).

46. Фирстов С.А., Андреев А.А., Горбань В.Ф., Даниленко Н.И., Крапивка Н.А., **Столбовой В.А.** Новый класс сверхтвердых нитридных покрытий на основе многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов. Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'12): Труды международной научно-технической конференции. - СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. 2012. 727с. С. 572-577.

47. Андреев А.А., Соболев О.В., **Столбовой В.А.**, Князев С.А., Пинчук Н.В. Влияние режимов азотирования в плазме дугового разряда на структуру и свойства сталей. Тезисы 55 Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», Харьков, 2014, с.48.

48. Соболев О.В., Андреев А.А., Воеводин В.Н., Горбань В.Ф., Картазов Г.Н., **Столбовой В.А.**, Левенец В.В., Лысан Д.В. Различные типы влияния ионного облучения на структуру и свойства вакуумно-дуговых нитридных покрытий. Труды IV-й Международной Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений» Киев, 2014, ч. 2, с.111.

49. Соболев О.В. Андреев А.О., **Столбовий В.О.**, Сердюк І.В., Горбань В.Ф., Мейлехов А.А., Постельник А.А. Вакуумно-дуговые многослойные покрытия на основе переходных металлов. Proceedings XXV International Conference "New leading technologies in machine buiding" Koblevo – Kharkov, Ukraine, September 3 – 8, 2015.

50. Соболев О.В., **Столбовой В.О.**, Долманов А.В., Горбань В.Ф., Мейлехов А.А., Пинчук Н.В., Постельник А.А. Структурная инженерия многопериодных покрытий нитридов переходных металлов. Материалы докладов 3-й Международной конференции "Высококачественные материалы: получение, применения, свойства", 15-18 сентября 2015г., г. Харьков, ННЦ ХФТИ, с.47.

51. Андреев А.А., **Столбовой В.А.**, Соболев О.В., Береснев В.М. Физико-механические характеристики нанослойных покрытий TiN/ZrN. V міжнародна конференція «Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології» Київ 2016, с.127.

52. Meylekhov A., Sobol' O.V., Postelnyk A.A., **Stolbovoy V.A.** Influence of ion bombardment on mixing processes in multilayer nitride coatings with nanometer-size period. Proceedings of the 2017 IEEE 7th Nanomaterials: applications & properties (NAP-2017) : Zatoca, 10-15 September, 2017. – Sumy : Sumy State University, 2017.– P.1. – P.01PISERE03-1–01PISERE03-4.

53. **Stolbovoy V.A.**, Andreev A.A., Voevodin V.N., Serdiuk I.V., Dolomanov A.V. Innovative nanolayer vacuum arc coatings for surface hardening of products that operate in difficult conditions. International meeting. Clusters and nanostructured materials (CNM-6) Uzgorod Vodograj Ukraine, 5-9 October 2020.

54. **Stolbovoy V.**, Voevodin V., Manohin A., Serdiuk I. Improvement of mechanical properties of PcBN by application of nano-layer vacuum-arc coatings. CLUSTERS AND NANOSTRUCTURED MATERIALS (CNM-5), Uzhgorod Vodograj Ukraine, 22-26 October 2018 p. 268-270.

Додаткові публікації що відображають наукові результати

55. Андреев А.А., Соболев О.В., Горбань В.Ф., **Столбовой В.А.**, Фильчиков В.Е. Фазовый состав, структура и свойства вакуумно-дуговых многослойных нанокристаллических покрытий системы Ti-Mo-N. Материалы V Международной научной конференции «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур» ФММН-2011, Харьков. 2011, 148-149.

56. **Столбовой В.А.**, Воеводин В.Н., Андреев А.А., Долманов А.В., Сердюк И.В., Ковтеба Д.В. Получение и исследование нанослойных вакуумно-дуговых покрытий TiN/CrN на предварительно азотированных поверхностях. Нанорозмірні системи: будова, властивості, технології (НАНСИС-2019): Тези VI Наук. конф. (Київ, 4 – 6 грудня 2019 р.).

57. Воеводин В.Н., Прибытков Г.А., Андреев А.А., Гурских А.В., Коржова В.В., **Столбовой В.А.** Покрытия, полученные вакуумно-дуговым испарением порошковых Ti-Si катодов. МАТЕРИАЛЫ 51-й Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» 16-20 мая 2011 г. Харьков, Украина.

58. Андреев А.А. Горбань В.Ф., Карпец М.В., Крапивка Н.А., **Столбовой В.А.**, Фирстов С.А. Свойства вакуумно-дуговых сверхтвердых нитридных многокомпонентных покрытий, полученных из высокоэнтропийных сплавов. Труды 3-й Международной Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений», Киев, 2012, с.150.

59. Sobol' O.V., Andreev A.A., Gorban' V.F., Meilekhov A.A., Pinchyk N.V., **Stolbovoy V.A.** Effect of pressure working environment and high pulse stimulation on the structure, substructure and mechanical characteristics of vacuum-arc ZrN coatings. Abstract book Summer school and International research and practice conference Nanotechnology and nanomaterials (NANO-2014), p.279.

60. Соболев О.В., **Столбовой В.О.**, Пинчук Н.В., Мейлехов А.А. Влияние режимов осаждения на структуру и свойства вакуумно-дуговых ZrN покрытий. Proceedings XXV International Conference “New leading technologies in machine buiding” Koblevo – Kharkov, Ukraine, September 3 – 8, 2015.

61. Манохін А.С., Клименко С.А., Копейкіна М.Ю., Береснев В.М., **Столбовий В.О.** Знос інструментів з PсBN із покриттями (TiAlSiY)N, Mo₂N/CrN. ISSN 2078-7499 // Сучасні технології в машинобудуванні.– 2018, В.13 С.33-41.

62. Andreev A.A., Sobol' O.V., Mygushchenko R.P., Gorban` V.F., **Stolbovoy V.A.**, Meylekhov A.A., Subbotina V.V., Kovteba D.V., Zvyagolsky A.V., Vuets A.E. Changes in the structural state and properties of vacuum-arc coatings based on the high-entropy alloy TiZrHfNbTa under the influence of pressure and bias potential at deposition. Problems of atomic science and technology. – 2018. – № 5. – P.109-115.

63. Андреев А.А., Соболев О.В., **Столбовой В.А.**, Пинчук Н.В., Мейлехов А.А. Влияние рабочего давления азотной атмосферы, постоянного и высоковольтного импульсного потенциалов на структуру и свойства вакуумно-дуговых покрытий ZrN. Материалы IV Международной научной конференции «Наноструктурные материалы 2014» Беларусь-Украина-Россия, С.173.

64. Андреев А.А., Горбань В.Ф., Соболев О.В., Крышталь А.П., **Столбовой В.А.** Вакуумно-дуговые наноструктурные покрытия, осажденные при пониженных температурах. Наноразмерные системы и наноматериалы: исследования в Украине 2014. с 400-404.

АНОТАЦІЯ

Столбовий В.О. Фізико-технологічні основи формування багат шарових наноструктурних вакуумно-дугових покриттів на основі нітридів тугоплавких металів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 01.04.07 «фізика твердого тіла». – Інститут електрофізики і радіаційних технологій НАН України, Харків, 2020.

Дисертація присвячена вирішенню науково-технічної проблеми зі створення і дослідження нових видів багат шарових нітридних покриттів, які мають високі експлуатаційні властивості для підвищення ресурсу роботи обладнання машинобудування.

Показано, що покриття завжди мають значно більш високі фізико-механічні характеристики, термостабільність, мікротвердість та інші властивості, якщо вони створені у вигляді багат шарової структури, причому шари обов'язково повинні мати товщину меншу 100 нм і відмінності, такі як, наприклад, хімічний склад, структуру, параметри ґратки, розміри зерен та ін.

Такі покриття мають дрібнозернисту структуру по товщині і границі між шарами, які заважають руху дислокацій і зменшують внутрішні напруження в покриттях при збільшенні мікротвердості (до 55 ГПа) і зносостійкості. Зменшення періоду шарів від 100 до 20 нм завжди призводить до збільшення твердості, поліпшення адгезії при дряпанні і зносостійкості, при різних температурах. Показано, що пік твердості для багат шарових композицій спостерігається при товщині періоду шарів ~ 20 нм. У роботі показані переваги багат шарових нітридних покриттів, порівняно з традиційними покриттями що використовуються в промисловості.

Ключові слова: вакуумна дуга, багатопарові багатоконпонентні та високоентропійні нітридні покриття, іонне азотування сталей, газовий дуговий розряд, наноструктура, напруження, текстура, твердість, зносостійкість, фізико-механічні та трибологічні властивості, термічний відпал.

АННОТАЦІЯ

Столбовой В.А. Физико-технологические основы формирования многослойных наноструктурных вакуумно-дуговых покрытий на основе нитридов тугоплавких металлов. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 01.04.07 «физика твердого тела». - Институт электрофизики и радиационных технологий НАН Украины, Харьков, 2020.

Диссертация посвящена решению научно-технической проблемы по созданию и исследованию новых видов многослойных нитридных покрытий, имеющих высокие эксплуатационные свойства для повышения ресурса работы оборудования машиностроения.

Показано, что покрытия всегда имеют значительно более высокие физико-механические характеристики, термостабильность, микротвердость и другие свойства, если они созданы в виде многослойной структуры, причем слои обязательно должны иметь толщину меньше 100 нм и различия, такие как, например, химический состав, структуру, параметры решетки, размеры зерен и др. Такие покрытия имеют мелкозернистую структуру по толщине и границы между слоями, которые мешают движению дислокаций и уменьшают внутренние напряжения в покрытиях при увеличении микротвердости (до 55 ГПа) и износостойкости. Уменьшение периода слоев от 100 до 20 нм всегда приводит к увеличению твердости, улучшению адгезии при царапании и износостойкости, при различных температурах. Показано, что пик твердости для многослойных композиций наблюдается при толщине периода слоев ~ 20 нм. Создана новая методика азотирования стали в газовой плазме дугового разряда с использованием на поверхности детали слоя покрытия Mo толщиной до 20 нм, что позволяет значительно увеличить твердость поверхности до 18 ГПа и повысить скорость азотирования на ~ 30%. Разработана методика азотирования сталей с последующим нанесением многослойных защитных покрытий, например Mo₂N/CrN и TiN/Mo₂N в едином технологическом процессе. То есть, на упрочненную азотированную поверхность осаждаются сверхтвердые покрытия с низким коэффициентом трения. Такая конструкция режущего инструмента и деталей машин в несколько раз увеличивает его работоспособность.

В работе показаны преимущества многослойных нитридных покрытий по сравнению с традиционными покрытиями, используемыми в промышленности.

Ключевые слова: вакуумная дуга, многослойные многокомпонентные и высокоэнтропийные нитридные покрытия, ионное азотирование сталей, газовый дуговой разряд, наноструктура, напряжение, текстура, твердость, износостойкость, физико-механические и трибологические свойства, термический отжиг.

ABSTRACT

Stolbovyi V.O. Physical and technological foundations of the formation of multilayer nanostructured vacuum-arc coatings based on refractory metal nitrides. - Manuscript.

Thesis for a Doctor of Science Degree in Specialty 01.04.07 «solid state physics». Institute of Electrophysics and Radiation Technologies of NAS of Ukraine, Kharkov, 2020.

The dissertation is devoted to the solution of the scientific and technical problem of creation and research of new types of multilayer nitride coatings, which have high operational properties for increasing the life of work of machinery of mechanical engineering. It is shown that coatings always have significantly higher physical and mechanical characteristics, thermal stability, microhardness and other properties, if they are created in the form of a multilayer structure, and the layers must necessarily have a thickness less than 100 nm and differences such as, for example, chemical composition, structure, lattice parameters, grain size, etc.

Such coatings have fine-grained structure in thickness and boundaries between the layers, which interrupt dislocations movement and reduce the internal stresses in the coatings with increasing of microhardness (up to 55 GPa) and wear resistance. Reducing the period of layers from 100 to 20 nm always leads to an increase in hardness, improvement of adhesion when scratching and of wear resistance, at different temperatures. It is shown that the hardness peak for multilayer compositions is observed at a layer thickness of ~ 20 nm. The advantages of multilayer nitride coatings are compared with traditional coatings used in industry.

Keywords: vacuum arc, multilayer multicomponent and high-entropy nitride coatings, ionic nitriding of steels, gas arc discharge, nanostructure, stress, texture, hardness, wear resistance, physical-mechanical and tribological properties, thermal annealing.