

УДК 621.793.14: 543.442.3

*А. В. ГРАБОВСЬКИЙ, М. М. ТКАЧУК, А. О. МЕЙЛЕХОВ, Г. О. ПОСТЕЛЬНИК, М. О. ГЛУЩЕНКО, С. А. КНЯЗЄВ***МОДЕЛІ ТА ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ МАТЕРІАЛІВ НА МІКРО- ТА НАНОРІВНІ НА ПРИКЛАДІ ПОКРИТТІВ НА МЕТАЛАХ**

У роботі наведено аналіз сучасного стану технологій та дослідження властивостей тонких покриттів на металі. Розглянуто функціональні, захисні та декоративні покриття на металах. Ці покриття поєднують у собі різноманітні властивості: захист від корозії, висока твердість та зносостійкість тощо. Розглянуті багатокомпонентні та багатошарові покриття. Проаналізовано на додаток вплив підготовки поверхні підкладки перед осадженням покриття. Проведено також дослідження впливу потенціалу, поданого на підкладку, і зміни відстані "підкладка – катод" на процеси осадження, розпилення, а також механічні характеристики у процесі очищення поверхні сталі ніобієм.

Ключові слова: покриття, твердість, зносостійкість, нітридне покриття, багатокомпонентне покриття, багатошарове покриття, мікродугове окиснення

А. В. ГРАБОВСКИЙ, Н. Н. ТКАЧУК, А. А. МЕЙЛЕХОВ, А. А. ПОСТЕЛЬНИК, М. А. ГЛУЩЕНКО, С. А. КНЯЗЕВ
МОДЕЛИ И СВОЙСТВА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА МИКРО- И НАНОУРОВНЕ НА ПРИМЕРЕ ПОКРЫТИЯ НА МЕТАЛЛАХ

В работе приведен анализ современного состояния технологий и исследование свойств тонких покрытий на металлах. Рассмотрены функциональные, защитные и декоративные покрытия на металлах. Эти покрытия соединяют в себе разнообразные свойства: защиту от коррозии, высокую твердость, износостойкость и прочие. Рассмотрены многокомпонентные и многослойные покрытия. Проанализировано дополнительно влияние подготовки поверхностей подложки перед осаждением покрытия. Также проведено исследование влияния потенциала, поданного на подложку, и изменения расстояния "подложка – катод" на процессы осаждения, распыления, а также механические характеристики в процессе очищения стали ниобием.

Ключевые слова: покрытия, твердость, износостойкость, нитридные покрытия, многокомпонентное покрытие, многослойное покрытие, микродуговое окиснение

A. GRABOVSKIY, M. TKACHUK, A. MEYLEHOV, G. POSTELNYK, M. GLUSCHENKO, S. KNYAZEVA
MODELS AND PROPERTIES OF NEW MATERIALS ON MICRO- AND NANOLEVEL FOR EXAMPLE OF COATINGS ON METALS

The work covers the state of the art of technology and research of thin coatings with the emphasis on the properties that is possible to obtain. Functional, protective as well as decorative coatings of metals are considered. These coatings are distinguished by their peculiar properties in particular anticorrosive protection, high hardness and wear resistance. The recent innovation in this area consists in the design and synthesis of multi-component and multi-layer coatings, which requires updated technology. Substrate surface treatment prior to the deposition has a great impact on the ultimate result. Roughness optimization allows to impede effectively erosion and corrosion. The steel can be refined at the surface by niobium, which enhances dramatically its hardness and prevents cracking. Other factors that have been studied include the potential applied to the substrate and its impulse characteristics as well as the change in "substrate-cathode" separation. They have been shown to influence both the atomization and deposition processes as well as the resulting mechanical properties.

Keywords: coatings, hardness, wear resistance, nitrid coatings, multi-component coatings, multi-layer coatings, microarc oxydizing

Вступ. Властивості елементів військових та цивільних машин сильно залежать від властивостей приповерхневих шарів. Одним із способів поліпшення цих властивостей є застосування різного типу покриттів. У роботі міститься аналіз деяких сучасних високоефективних способів нанесення покриттів. Оглянуті публікації з цього напрямку. Окреслені напрями подальших досліджень.

Моделі та властивості нових матеріалів на мікро- та нанорівні. Розглянемо властивості нових перспективних матеріалів на прикладі покриттів на металах. Сучасна промисловість пред'являє високі вимоги до функціональних, захисних і декоративних покриттів на металах. Ці покриття повинні поєднувати у собі дуже багато властивостей. Таких, наприклад, як захист від корозії, висока твердість, зносостійкість тощо. Нижче описані сучасні перспективні покриття та їхні властивості.

З причини видатних властивостей, таких як висока твердість, чудова зносостійкість і відмінна термостабільність [1, 2], нітридні покриття, які отримані методом фізичного осадження парів (PVD), широко застосовуються в різних галузях промисловості.

Останніми роками великі дослідження були сфокусовані на тому, як поліпшити адгезію і ерозійну стійкість TiN покриттів. В цілому, тверді покриття, як правило, мають низьку стійкість до ерозії через їхню висо-

ку крихкість. Одним із способів, щоб збалансувати крихкість, є проектування багатошарових покриттів.

Шорсткість поверхні підкладок грає ключову роль у визначенні фізичних властивостей багатошарових покриттів. Таким чином, повинні бути проведені дослідження залежностей між шорсткістю поверхні і фізичними властивостями. Ti/TiN/Zr/ZrN багатокомпонентні і багатошарові покриття зі змінною м'якою і твердою структурою були отримані методом вакуумно-дугового осадження, і досліджено залежності між шорсткістю поверхні підкладки і корозійними властивостями багатошарових покриттів [3].

Були досліджені мікроструктура, мікротвердість, адгезійна міцність і морфологія в поперечному перерізі отриманих багатошарових покриттів. Результати показують, що твердість за Віккерсом багатошарового покриття Ti/TiN/Zr/ZrN при товщині плівки 11,37 мкм становить 29,36 ГПа. Корозійна і ерозійна стійкість сталевих підкладок покращилася за наявності багатошарового покриття Ti/TiN/Zr/ZrN. Шорсткість поверхні підкладки зі сталі Cr17Ni2 грає важливу роль у визначенні ефективності багатошарових покриттів Ti/TiN/Zr/ZrN.

В цілому, низька величина шорсткості поверхні підкладок багатошарових покриттів відповідає підвищенню ефективності від ерозії і корозії. Оптимізація ефективності

© А. В. Грабовський, М. М. Ткачук, А. О. Мейлехов,
Г. О. Постельник, М. О. Глущенко, С. А. Князєв, 2018

багатошарових покриттів Ti/TiN/Zr/ZrN може бути досягнута за умови, що шорсткість поверхні підкладки нижче, ніж 0,4 мкм.

Так само були проведені дослідження впливу імпульсної дії при осадженні покриттів ZrN і TiN на їх структуру і властивості. Плівки ZrN і TiN осідали на підкладках Si без додаткового нагріву з використанням іонної імплантації та осадження на основі плазми (РВП & D) з імпульсною напругою від 0 до 5 кВ. Високоякісні стовпчасті плівки були отримані в обох системах з незначним дефіцитом азоту.

Для ZrN спостерігалось помітне зниження швидкості росту при осадженні з імпульсним зміщенням, яке не спостерігалось для TiN, викликане, очевидно, побічними ефектами розпилення. Спостерігається перехід текстури від (111) до (200) в обох системах, однак зміна текстури для різних систем відбувається при різній величині імпульсного потенціалу. Значення твердості 18±20 ГПа і 22±24 ГПа спостерігалися відповідно для TiN і ZrN [4].

Широке застосування знаходять нитридні покриття на основі хрому як захисні покриття для армованих вуглецевими волокнами епоксидних композитів (CFC). Цей захист має важливе значення для розширення їх використання, наприклад, у підшипниках у машинобудуванні. Але композити володіють низькою міцністю і довговічністю в умовах тертя. Ця робота фокусується на можливості поліпшення їх трибологічних властивостей шляхом застосування тонких жорстких багатошарових покриттів. Одношарові нітрид хром (CrN) і багатошарові (Cr-CrN) покриття товщиною ~ 4 мкм були осаджені магнетронним розпиленням при низьких температурах на м'які CFC підкладки.

Структурні дослідження показали, що багатошарові покриття володіють дуже дрібнозернистою, стовпчастою мікроструктурою та дуже низькою щільністю міжстовпчастих мікротріщин, у той час як одношарові покриття володіють грубою структурою. Випробування вдавнення і аналіз деформованих перерізів і зламів показали більш жорстку поведінку з поліпшеною пластичною деформацією багатошарових покриттів порівняно з окремими шарами CrN. При випробуванні на зношування покриття на основі нітриду хрому значно поліпшили трибологічні властивості матеріалу CFC. Це пов'язано зі зниженням зсувних сил при ковзанні з низьким коефіцієнтом тертя CrN покриттів на м'якій основі епоксидної смоли CFC, зменшуючи загальні динамічні навантаження при ковзанні з високими навантаженнями [5].

Занурення в плазму з іонною імплантацією і осадження (РШАД) – це широко використовуваний спосіб для одночасного нанесення та імплантування широкого спектра металевих і керамічних покриттів. У більшості випадків катодна дуга використовується як джерело іонів металу, потік іонів може бути відфільтрований для видалення макрочасток, використовуючи вигнуті магнітні поля. Більшість робіт із РШАД були здійснені для розробки покриттів на основі Ti, з яких покриття TiN є найбільш вивченим.

У РШАД способі на підкладку подається від'ємний потенціал зсуву, який може змінюватися від кіль-

кох сотень до кількох тисяч вольт з різною частотою, щоби здійснювати осадження в звичайному (безімпульсному) режимі і осадження з імплантацією під час включення імпульсної напруги. Крім того, РШАД експерименти, що використовують плазму катодної дуги, керовану магнітним полем, показують притаманну їм спрямовану енергію іонів порядку 10–100 еВ, у якій плазмова дуга впливає на підкладку навіть під час фази виключення потенціалу зміщення на підкладці.

Покриття TiN і Ti_{1-x}Al_xN були отримані на Al підкладках за допомогою занурення в плазму з іонною імплантацією і методу осадження з використанням очищеного Ti і Ti_{0.5}Al_{0.5} катодною дугою в атмосфері азоту. Застосовувався від'ємний імпульсний потенціал зсуву від 0 до 4кВ з різною тривалістю циклів при осередненому за часом постійним потенціалом. Вимірювання напружень за допомогою рентгенівської дифракції показують збільшення, а потім зниження власних стискових напружень із підвищенням часу імпульсного впливу, більш виражені для Ti_{1-x}Al_xN покриттів. Залежно від потенціалу зміщення спостерігається різна краща орієнтація для обох покриттів, так, (200) є переважною орієнтацією для більш високого потенціалу зміщення. Твердість у всіх випадках знижується для покриття TiN зі збільшенням потенціалу зміщення, в той час як для Ti_{1-x}Al_xN покриття вона показує зворотну тенденцію. Результати якісно пояснюються тією роллю, яку відіграє Al в Ti_{1-x}Al_xN. Отримані результати свідчать про те, що імпульсний потенціал має більший вплив, ніж постійний потенціал зсуву [6].

Був досліджений ефект співвідношення модуляції на мікроструктуру, механічні властивості і зношування. TiN/TiAlN багатошарові покриття кристалізувалися з орієнтацією кристалографічних площин (111), (200), (222) та (311), і мікроструктура була посилена у площині переважної орієнтації (111). Середнє співвідношення атомів азоту становило приблизно 0,39. Зі збільшенням коефіцієнта модуляції TiN від 50с: 100с до 100с: 50с, співвідношення атомів Ti збільшилося з 0,42 до 0,518, а атомне співвідношення Al зменшилося з 0,193 до 0,084. Зі співвідношенням модуляції 60с: 90с твердість TiN/TiAlN багатошарових покриттів досягла максимуму в 40,7 ГПа, яка в 4,5 рази більше, ніж у підкладки. Сила адгезії досягла максимуму 74Н у співвідношенні модуляції 100с: 50с. Аналіз тертя і зношування при кімнатній температурі показав, що порівняно з підкладкою всі зразки, покриті TiN/TiAlN багатошаровим покриттям, показали кращі трибологічні властивості [7].

Були досліджені покриття ZrN. Наведено результати досліджень впливу тиску азоту і потенціалу підкладки на швидкість осадження покриттів, їх механічні властивості, а також на структуру і фазовий склад. В області тиску 0,2–6,65 Па спостерігається істотне підвищення швидкості осадження покриттів, обумовлене гальмуванням електронного компонента плазми при зіткненнях із молекулами азоту. Покриття мають високі значення нанотвердості (до 30 ГПа) і модуля Юнга (до 400 ГПа). При збільшенні тиску азоту в покритті реалізується двофазний стан – поряд з кубічним нітридом цирконію стехіометричного (або навіть надстехіометричного складу) в покритті присутній рентгеноаморфний нітрид, якому приписують склад Zr₃N₄ [8].

Нанокристалічні покриття, отримані на основі нітри-

ду молібдену, легованого кремнієм магнетронним розпиленням, мають високу мікротвердість і високу термостійкість до окислення у повітряному потоці до температури 1500°С. Систематичне дослідження властивостей нанокompозитного покриття типу Si₃N₄/MoN_x показало, що плівки з великим (понад 60%) об'ємним вмістом Si₃N₄ мають високу термостійкість до окислення при температурах, що істотно перевищують 1000°С, досить велику мікротвердість (більше 25 ГПа). Це робить їх особливо перспективними для використання як високотермостійких бар'єрних покриттів [9].

У машинобудуванні нітриди молібдену представляють великий інтерес, перш за все як покриття на інструментах і деталях машин.

Покриття має стовпчасту структуру, причому стовпці проходять майже на всій товщині покриття. Зі збільшенням тиску азоту мікротвердість конденсатів зростає, досягаючи значень 30 ... 34 ГПа. При тиску близько 0,01 Па у складі покриття з'являються сліди γ-Mo₂N, вміст якого збільшується в міру зростання тиску, досягаючи 100% в області тиску вище 0,4–0,6 Па. Для дифракційної картини нітриду молібдену має місце високий фон некогерентного розсіювання і сильне розширення (розмиття) дифракційних ліній Дебаєграми як під малими, так і великими кутами відбиття.

Це свідчить не тільки про значні викривлення кристалічної решітки, а й про високу дисперсність системи. Необхідно відзначити, що отримані у цих умовах покриття володіють нестабільними фізико-механічними характеристиками. Через кілька тижнів зберігання при кімнатній температурі їх мікротвердість знижувалася від 32 до 19 ГПа.

Максимальні значення мікротвердості покриття, осадженого при температурі підкладки 18°С, трохи нижчі, ніж при температурі 420°С. Залежність фазового складу покриттів від тиску азоту аналогічна тій, що спостерігається для конденсатів, отриманих при температурі 420°С. Однак дифракційні максимуми, як правило, більш розширені [10].

Покриття дуже тендітні, мають місце самовільне викришування, зриви, відколи. Зі збільшенням тиску зростає щільність сорбованих атомів азоту на поверхні конденсату, що ускладнює процеси міграції атомів молібдену уздовж поверхні конденсату, тобто призводить до збільшення спотворень решітки і внутрішнього напруження у плівці. При цих же тисках знижується швидкість осадження покриттів з розсіювання плазмового потоку на газовій мішені. Отже, завдання зниження крихкості покриттів і збільшення швидкості осадження може бути вирішене шляхом зниження тиску реакційного газу. Це, у свою чергу, вимагає активації процесів утворення нітридів молібдену на поверхні конденсату.

Металеві багатокомпонентні високоентропійні сплави є новим класом матеріалів. Висока ентропія змішання елементів у сплаві розглядається як міра ймовірності збереження їх системи у цьому стані. Це забезпечує підвищену термічну стабільність фазового складу і структурного стану, а отже, і властивостей сплавів – механічних, фізичних, хімічних. Відмінною

рисою високоентропійних сплавів від традиційних сплавів є формування неупорядкованого твердого розчину, в якому атоми складових елементів мають рівну ймовірність зайняти вузол кристалічної решітки, при цьому ігноруючи хімічний порядок.

Покриття багатокомпонентних сплавів, отримані методом магнетронного розпилення, мають аморфну структуру (за відсутності азоту). З додаванням реакційного газу структура покриття змінюється від аморфної до кристалічної (ГЦК-решітка типу NaCl). Морфологія структурних особливостей має стовпчасту структуру із мікропористими дефектами [11].

Мікродугове окисдування (МДО) – порівняно новий вид обробки металевих матеріалів, який є продовженням добре відомого традиційного методу нанесення оксидних покриттів – анодування. Мікродугове окисдування дає можливість отримувати багатофункціональні покриття з унікальним комплексом властивостей (висока зносостійкість, корозійна стійкість, теплостійкість). МДО дає можливість отримати на металах принципово нові покриття з високими механічними, діелектричними і теплостійкими властивостями. За своєю зносостійкістю оксидні плівки в 10–15 разів перевищують анодні, вони в багато разів міцніші інших плівкових покриттів за корозійною стійкістю. Одним із найважливіших його переваг є можливість наносити покриття на внутрішні поверхні деталей, чого не дає змоги практично жоден із існуючих методів. Результати показали, що формування покриттів проходить у 2 стадії: на першій стадії формується однорідне за фазовим складом покриття, що складається з однієї лише фази γ-Al₂O₃, а на другій стадії разом із фазою γ-Al₂O₃ з'являється фаза α-Al₂O₃, кількість якої зростає зі збільшенням товщини покриття [12].

Структура і властивості мікродугових покриттів значною мірою залежать від хімічного складу електроліту, фазового та хімічного складу металу-підкладки, а також від виду і параметрів поляризації.

Проводилися порівняльні випробування зразків з МДО-покриттям на алюмінії та сталевих зразках із нанесеним зносостійким шаром хрому. Питоме навантаження при випробуваннях становило 0,64 Н/м. МДО-покриття показали менше зношування, особливо при підвищених температурах [13].

Захист від корозії металу – основи можна забезпечити товщиною покриття і регулюванням кількості та будови пор.

Твердість покриття, отриманого методом МДО, близька до твердості корунду (20000 МПа (2000 кг/мм²)) [13]. Випробування показали, що покриття можуть витримувати до 280 термоциклів (310–150°С) і до 25 термоциклів (500–150°С). При таких випробуваннях зразок з покриттям нагрівається до заданої температури в печі, а потім кидається в холодну воду [14].

Останнім часом все більш широке поширення знаходять покриття, отримані методом електронно-променевого випаровування з подальшою конденсацією у вакуумі. Одними з найбільш перспективних покриттів даного типу є псевдосплави на основі міді. Електронний промінь має найбільший коефіцієнт поглинання енергії, значний діапазон потужності і концентрації енергії, завдяки чому використовується як ефективний технологічний інструмент

при виготовленні тонких (до 5 мкм) плівок для радіотехніки, мікроелектроніки, обчислювальної техніки, а також товстих плівок (більше 5 мкм), що використовуються як захисні та зносостійкі покриття.

Перспективність застосування конденсатів великої товщини змушує вирішувати технологічні завдання (наприклад, завдання підвищення швидкостей випаровування і конденсації) та матеріалознавчі завдання (структурної інженерії), що задаються вимогами до функціональних властивостей виробів, для яких конденсовані матеріали доцільні.

Встановлено, що характер поверхні матеріалу на фронті конденсації обумовлений успадкованою морфологією структури поверхні підкладки, виплесками розпорошеного металу, впливом домішок. Поверхня може бути із періодичною та довільною смугастістю, горбистою та з окремими частинками закристалізованого розплаву різної форми і дисперсності. За фронтом конденсації в перерізі, паралельному паровому потоку, структура виявляється або однорідною дисперсною при вмісті кожного із тугоплавких металів (Cr, Mo, W) до 2-3% (мас.), або градієнтною із ієрархією шаруватої структури і морфологічно різномірною в шарах (полігональною, стовпчастою, композитною) при вмісті тугоплавкої складової в конденсаті до 30-40% (мас.), або однорідною стовпчастою при більшому вмісті хрому, молібдену і вольфраму. Для композицій Cu-Cr спостерігається розшарування основних складових, що може бути обумовлене підвищенням розчинності міді у хромі в сильно нерівноважних умовах. Хвилеподібний характер цього процесу завершується утворенням "цибулин". Викид матеріалу з розплавлених ванн призводить до спотворення фронту конденсації, а при викиді крапель тугоплавкої складової, що кристалізуються у вигляді сферичних частинок, відбувається локалізація цього спотворення і утворення "стрижнів" на цих частках. При цьому границі "стрижнів" виявляються ослабленими сегрегацією домішкових елементів. Механічні властивості при випробуванні на розтягання зі збільшенням вмісту тугоплавкої складової ростуть. Зниження і нестабільність характеристик пластичності цих матеріалів обумовлені впливом дефектів структури на процеси деформації і руйнування. Зміна механічних властивостей (твердості та міцності) при підвищенні температур, а також енергії активації пластичної деформації, розрахованої для залежності $\sigma_{0,2}(T/Ti\ Cu)$, свідчить про зміну механізму пластичної деформації з температурою: при підвищенні температури збільшується роль процесу переповнення дислокацій [15].

Нанокристалічні сплави Cu-Ta відносяться до нового класу змішуваних матеріалів з потенціалом використання при високій температурі. Диференціальна скануюча калориметрія (DSC), мікротвердість за Віккерсом, просвічуюча та скануюча електронна мікроскопія (TEM/SEM) та атомістичне моделювання були застосовані до дослідження структурної еволюції високоенергетичного кріогенного легованого нанокристалічного Cu-10 ат.% Ta. Термічно було досліджено індуковане огрубіння подрібненої мікроструктури, і було встановлено, що початок зростання зерна відбувається за температурою вище, ніж для чистого нанокристалічного Cu.

Загальна теплота зв'язування з ростом зерна складала 0,553 кДж/моль. Цікаво, що нанокристалічний Cu-10 ат.% Ta підтримує середній розмір зерна 167 нм після відпалу при 97% від його температури плавлення. Збільшена мікроструктурна стійкість пояснюється поєднанням термодинамічних і кінетичних ефектів стабілізації, які, у свою чергу, мабуть, контролюються сегрегацією і дифузією атомів розчиненої речовини Ta уздовж границь зерен. Так, подрібнений нанокристалічний Cu-10 ат.% Ta демонструє значення мікротвердості Віккерса близько 5 ГПа, перевершуючи мікротвердість звичайного чистого нанокристалічного Cu на 2,5 ГПа [16].

Здійснений огляд властивостей плівкових структур демонструє, що на сьогодні у лабораторних та промислових умовах досліджуються та використовуються різноманітні за складом, структурою та властивостями матеріали. Різноманітність їхніх властивостей викликана, серед іншого, ще й чинниками, що пов'язані із мікроструктурною будовою. Це висуває на перший план розробку методів чисельного моделювання впливу мікроструктурної будови на механічні властивості цих матеріалів.

Напрямки забезпечення підвищених властивостей перспективних матеріалів. Відштовхуючись від аналізу досліджень (див. вище), були апробовані шляхи поліпшення властивостей нових перспективних матеріалів на прикладі покриттів. Створення стійких до терморадіаційного впливу нітридних покриттів є темою багатьох робіт провідних дослідницьких груп в області інженерії поверхні. До проривних досягнень у цьому напрямку за останні роки можна віднести створення теорії і практичне отримання матеріалів нітридів багатоелементних сплавів зі стійкими структурою і властивостями при високих температурах, а також структурна інженерія в області створення багатошарових покриттів, що складаються з шарів різного складу з певними (необхідними за технологією) функціональними властивостями, які забезпечені авторськими розробками авторського колективу виконавців роботи. В останньому випадку найвищі функціональні характеристики і, перш за все, фізико-механічні, були досягнуті при товщині шарів, що знаходяться у нанометровому діапазоні. Створення таких багатошарових штучних матеріалів дає можливість у широкому діапазоні проводити структурну інженерію (і відповідно змінювати властивості), використовуючи як багатошарові композиції з різних за складом і властивостями шарів, так і багатоперіодичну з періодичних (в основному бі- та тришарових у періоді) систем. Найбільш перспективною технологією промислового отримання покриттів є вакуумно-дуговий метод PVD. Цей метод широко застосовується для отримання покриттів TiN, HfN, MoN, ZrN, CrN, NbN і останнім часом – багатокомпонентних (TiAl)N, (TiCr)N, (MoAl)N і багатоелементних високоентропійних матеріалів. Однак найвищі експлуатаційні характеристики вдається досягти структурною інженерією багатошарових періодичних структур. До найбільш вивчених у цьому напрямку систем можна віднести TiN/Cu, TiN/CrN, HfN/VN, TiN/ α -Ti, (Ti, Al)N/VN, TiN/VN тощо.

Результати досліджень підтверджують що багатокомпонентні і особливо багатошарові покриття значно перевершують покриття TiN за властивостями. Було виявлено,

що для структурної інженерії багатошарових покриттів як складові елементи найбільш перспективні перехідні метали. Методами структурних досліджень (рентгенівська дифракція та електронна мікроскопія) у поєднанні із вимірюванням твердості інтенування вивчені можливості структурної інженерії багатоперіодних вакуумно-дугових покриттів на основі нітридів перехідних металів Ti, Cr, Mo і Zr. Установлено формування фаз із кубічними кристалічними ґратками в нерівноважних умовах при вакуумно-дуговому методі отримання. Подача від'ємного потенціалу зміщення – 200 В у мононітриді призводить до переважного утворення текстури кристалітів із віссю (111). Введення тонких (близько 10 нм) металевих прошарків призводить до зменшення досконалості текстури (111) і формування текстури (100). Цей ефект пов'язують зі зміною напружено-деформованого стану нітридних шарів. Визначено, що композиційні багатоперіодні покриття $(Me_1N/Me_2N)/(Me_1/Me_2)$ мають високу твердість і велику стійкість порівняно з MeN/Me . Далі будуть розглянуті досліджені багатокомпонентні та багатошарові системи на основі нітридів перехідних металів.

TiN_x/ZrN_x. Проведено дослідження для оптимізації властивостей багатоперіодних систем TiN_x / ZrN_x шляхом зміни їх структурних станів (структурна інженерія). Основними параметрами зміни були: число шарів (*n*) від 134 до 534 (при загальній товщині покриттів близько 10 мкм) і величина від'ємного потенціалу зміщення *U_b*. Виявлено формування двофазного (TiN_x і ZrN_x) стану. На субструктурному рівні найбільш чутливими до *U_b* є мікрореформації. Зростання мікрореформації зі збільшенням числа ZrN_x шарів (при найбільшому *U_b* = –200 В) свідчить про визначальний внесок опромінення важкими іонами Zr в утворенні дефектів при формуванні покриття. Встановлено, що при оптимальних технологічних параметрах отримання багатоперіодних нітридних покриттів TiN_x/ZrN_x їх твердість знаходиться в межах 40-50 ГПа, що відповідає надтвердим станам. Виявлено залежність глибини проникнення індентора при випробуваннях в парі "алмаз – багатоперіодне покриття TiN_x/ZrN_x" і коефіцієнта тертя від співвідношення *H*/ *E*, яке характеризує пружність матеріалу [17].

Також досліджено вплив величини періоду Λ на процес перемішування на міжшарових границях багатошарових покриттів TiN_x/ZrN_x. У шарах багатоперіодних композицій TiN_x/ZrN_x з величиною періоду $\Lambda = 20 \dots 300$ нм виявлено формування двох фаз (TiN і ZrN) з одним типом кристалічної решітки (структурний тип NaCl). При $\Lambda = 10$ нм на рентгendifракційних спектрах виявляється утворення твердого розчину (Zr, Ti) N, а також малого обсягу TiN фази. Наявність TiN складової обумовлено більшою вихідною величиною товщини шару на основі нітриду титану.

Для пояснення отриманих результатів використані результати комп'ютерного моделювання пошкоджуваності на атомному рівні при бомбардуванні прискореними у полі *U_b* іонами. Визначена критична товщина перемішування (близько 7 нм) у системі TiN_x/ZrN_x при дії *U_b* = –110 В. Установлено, що зменшення періоду

від 300 нм до 20 нм призводить до підвищення твердості. Найбільша твердість 44,8 ГПа відповідає надтвердим станам. Встановлено, що критична товщина радіаційно-стимульованого дефектоутворення чинить істотний вплив на напружено-деформований стан і твердість покриттів із малим $\Lambda \approx 10$ нм. При цьому відбувається релаксація напружено-деформованого стану стиснення і зменшується твердість. Однак утворення твердого розчину при збереженні частини шару нітриду титану, що не реагує при $\Lambda = 10$ нм, дає можливість отримати надвисоку (44,8 ГПа) твердість покриття [18].

ZrN_x/MoN_x. Досліджено вплив величини періоду Λ (при різному від'ємному потенціалі *U_b*, що подається при осадженні) на фазовий склад, структуру, напружено-деформований стан і твердість багатоперіодних покриттів ZrN_x/MoN_x. Установлено формування в шарах ZrN_x і MoN_x фаз з кубічними ґратками і переважною орієнтацією кристалітів з віссю [100]. Напружено-деформований стан стиснення зі збільшенням *U_b* посилюється, досягаючи максимального значення (–6,7 ГПа) при $\Lambda = 20$ нм і *U_b* = –110 В. Твердість покриттів збільшується зі зменшенням Λ від 300 до 20 нм. Покриття, отримані при $\Lambda = 20$ нм і *U_b* = –110 В, мають найбільшу твердість – 44 ГПа. При меншому Λ і великому *U_b* = –110 В (в результаті радіаційно-стимульованого дефектоутворення і перемішування) відбувається релаксація структурних напружень стискування та зменшення твердості. Для пояснення отриманих результатів використані дані комп'ютерного моделювання пошкоджуваності на атомному рівні при бомбардуванні прискореними в полі *U_b* іонами [19].

CrN. Для встановлення закономірностей структурної інженерії вакуумно-дугових покриттів на основі хрому та його нітридів вивчено вплив основних фізико-технологічних чинників (тиск азотної атмосфери і потенціал зсуву) при формуванні покриттів. Установлено, що при осадженні покриттів хрому відбувається формування осі текстури [100], а також мікрореформації стиснення. Подача високовольтного від'ємного імпульсного потенціалу на підкладку підвищує рухливість загрозованих атомів, і це призводить до релаксації деформації стиснення. Зі збільшенням тиску від $2 \cdot 10^{-5}$ Торр до $4,8 \cdot 10^{-3}$ Торр фазовий склад покриттів змінюється: Cr (JCPDS 06-0694) → Cr₂N (JCPDS 35-0803) → CrN (JCPDS 11-0065).

Подача високовольтних імпульсів призводить до формування текстури кристалітів із паралельними поверхні зростання площинами, що мають $d \approx 0,14$ нм. Отримана при імпульсному високовольтному впливові структура дає можливість підвищити твердість покриття до 32 ГПа і знизити коефіцієнт тертя до 0,32 в системі "нітрид хрому – сталь" та до 0,11 в системі "нітрид хрому – алмаз". Отримані результати пояснені з позиції підвищення рухливості атомів і утворення каскадів зсувів при використанні в процесі осадження покриттів на основі хрому додаткового високовольтного потенціалу в імпульсній формі [20].

ZrN/CrN. Установлено можливість досягнення надтвердого стану в багатошарових вакуумно-дугових покриттях ZrN/CrN із товщиною шарів близько 20 нм. Показано, що використання для структурної інженерії в цьому випадку від'ємного потенціалу при осадженні в постійній формі призводить до формування твердих розчинів через

міжграничне перемішування. Твердість таких систем не перевищує 32 ГПа. Використання імпульсної форми високовольтного потенціалу зміщення, при якому в порядкування атомів, стимульоване підвищеною рухливістю, дає можливість зменшити міжграничні перемішування і досягти ефекту підвищеної твердості (до 42 ГПа) при нанометрових товщинах шарів [21].

(Mo + Ti6%Si)N. Досліджено вплив товщини наносарів багатосарового покриття (Mo + Ti6% Si) N. Встановлено, що в разі тонких наносарів (близько 7 нм), сформованих з речовин, що сильно відрізняються теплою утворення (-336 kJ/mol для TiN і -34 kJ/mol – для MoN), в процесі формування може відбуватися перерозподіл атомів азоту в область більш сильного нітридоутворюючого елемента (Ti). Це призводить до розшарування з утворенням нітриду TiN і металу Mo (слабшого нітридоутворюючого елемента). У міру збільшення тиску азотної атмосфери при осадженні конденсату з $6 \cdot 10^{-4}$ Торр до $5 \cdot 10^{-3}$ Торр відбувається насичення зв'язків "азот – метал" у шарах сильних нітридоутворюючих елементів Ti (Si).

Результатом є спочатку заповнення цього з'єднання азотом до стехіометричного складу, а потім і насичення азотом іншої системи шарів на основі молібдену з утворенням фази $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$. Підвищення потенціалу зміщення U_b від -100 В до -200 В інтенсифікує в тонких шарах процеси перемішування з утворенням твердого розчину (Ti, Si, Mo)N і призводить до зниження мікротвердості з 37 ГПа до 32 ГПа [22].

У покриттях після відпалу, крім збереження вихідних фаз, відбувається формування нової фази Ti_5Si_3 . Утворення такої фази стає можливим внаслідок відносно невисокого вмісту азоту (до 20 ат.%) в покриттях, що дає можливість при досить великій рухливості атомів в процесі відпалу утворюватися в шарах, що складаються з Ti та Si, фази Ti_5Si_3 .

Вимірювання такої універсальної експрес-характеристики механічних властивостей покриттів як твердість, показало, що відпал, стимулюючи утворення силіцидних фаз у покритті, призводить до підвищення твердості порівняно із вихідним станом на 1–7 одиниць. Найбільш високі абсолютні значення твердості після відпалу досягаються в покриттях, отриманих при відносно невисокому від'ємному потенціалі зміщення -100 В при $P_N = 5,0 \cdot 10^{-3}$ і $1,0 \cdot 10^{-3}$ Торр, і становить 40,3 ГПа і 45,2 ГПа відповідно.

TiAlSiY. Із використанням комплексу взаємодоповнюючих методик досліджено вплив від'ємного потенціалу зміщення, що подається на підкладку, на елементний склад, структурний стан і механічні властивості вакуумно-дугових нітридних покриттів системи TiAlSiY. Встановлено, що подача високих (до -500 В) потенціалів зміщення призводить до селективного розпорошення матеріалу мішені, високої мікрореформації покриття, малого розміру кристалітів та їх переважної орієнтації уздовж осі (110). Утворені покриття мають невисоку твердість $H = 6,95 \text{ ГПа}$ і схильність до інтенсивного зношування при скретч-тестах і трибологічних випробуваннях. При величині потенціалу зміщення близько -200 В реалізуються умови для формування кристалітів стехі-

ометричного складу розміром $\sim 140 \text{ нм}$ і переважною орієнтацією (111), перпендикулярної поверхні зростання, при цьому формуються надтверді покриття з $H = 49,5 \text{ ГПа}$, що володіють високою стійкістю до стирання при трибологічних випробуваннях. Обговорено механізми формування структури, що визначають механічні характеристики багатоелементних покриттів [23].

Ti(Al):Si. Проаналізовано вплив умов осадження на структурно-фазовий стан і термічну стабільність вакуумно-дугових покриттів на основі шарів Ti (Al): Si. Досліджено однофазні одношарові покриття, а також багатоперіодні бшарові покриття з прошарками іншої фази з нітриду одного з трьох металів – Mo, Cr, Zr. Встановлено, що в покритті можуть формуватися решітки гексагонального і кубічного типів, причому перехід до кубічної решітки відбувається при вмісті Al близько 25 ат.%. Наявність в бшарових багатоперіодних композиціях інших нанорозмірних (7–8 нм) шарів, що складаються з одного нітриду з групи CrN_x , MoN_x або ZrN_x , не змінює тип решітки в шарах $[\text{Ti}(\text{Al}): \text{Si}] \text{N}_x$. У шарах CrN_x і ZrN_x також формується ГЦК ґратки з сильно- або слабою текстурою (111), а в шарах MoN – кристалітів з ґратками гексагонального типу. Високотемпературний відпал при температурі 700°C протягом 40 хвилин призводить до значного (на 23% або до $H = -47,56 \text{ ГПа}$) підвищення мікротвердості покриття системи $[\text{Ti}(\text{Al})] \text{N}_x/\text{ZrN}_y$ внаслідок формування нанорозмірної структури із середнім розміром кристалітів в $[\text{Ti}(\text{Al})] \text{N}_x$ шарах 3,8 нм, а в ZrN_x шарах – 6,3 нм [24].

Вакуумні конденсати Cu(Ta). У той же час, важливою областю сучасної науки є отримання і дослідження вакуумних конденсатів на основі міді з високою термостабільністю. Нано- та мікрокристалічні сплави Cu-Ta, одержувані механічним легуванням, вакуумно-плазмовими і порошковими технологіями, демонструють високі властивості міцності та термічну стабільність. Відмінною особливістю цієї бінарної системи є відсутність взаємної розчинності та хімічних сполук в рівноважних умовах.

Вивчено структуру вакуумних конденсатів Cu(Ta) товщиною до 50 мкм, відокремлених від неорієнтованих підкладок. Виявлено, що конденсати Cu(Ta), отримані при температурі підкладки 100°C , мають текстуру перпендикулярно їх поверхні. Встановлено, що леговані танталом до $\sim 1 \text{ ат. \%}$ конденсати міді, одержувані при нагріванні неорієнтованої підкладки нижче $\sim 0,3$ температури плавлення осадження металу, мають осьову текстуру перпендикулярно їх поверхні. Максимальний ступінь текстуровання перпендикулярно поверхні досягається при вмісті танталу близько 0,5 ат. %. Подальше підвищення концентрації танталу призводить до зниження величини P_{111}/P_{200} і формування ізотропної структури зерен. Підвищення температури неорієнтованої підкладки до 450°C призводить до ослаблення ступеня анізотропії легованих танталом конденсатів міді до рівня, характерного для однокомпонентної міді.

Ступінь і характер текстури легованих конденсатів міді зберігається при збільшенні їх товщини до декількох десятків мікрон і при подальшому відпалі до 1000°C . Закономірності формування текстур пояснюються процесами адсорбції атомів танталу на поверхнях зростаючих зародків міді при конденсації двокомпонентної пари. Отримані експериментальні результати показують можли-

вість шляхом легування цілеспрямовано впливати на характер і ступінь досконалості текстури вакуумних конденсатів, впливаючи на їх властивості [25].

Інноваційний характер розвитку інженерії поверхні визначається тим, що основними показниками якості машин є надійність і коефіцієнт корисної дії. Ці параметри переважно визначаються властивостями поверхневих шарів деталей і з'єднань (границею витривалості, корозійною стійкістю, зносостійкістю, коефіцієнтом тертя, контактною жорсткістю, міцністю посадок, герметичністю з'єднання тощо). Це може бути досягнуто модифікуванням поверхні високопродуктивними методами. Особливо актуальна модифікація поверхні для легких матеріалів (перш за все на основі алюмінію, магнію та титану). Ефективність їх використання на теперішній час дуже висока не тільки в традиційній авіакосмічній промисловості, автомобілебудуванні та приладобудуванні, але і в біомедичній галузі, для якої критично необхідним є створення легких біомедичних сплавів, що володіють контрольованою (необхідною) швидкістю корозії. Тому стан поверхні таких сплавів визначає комплекс функціональних характеристик, що надає більшій актуальності розвитку нових ефективних технологій поверхневої модифікації структури і властивостей легких матеріалів.

Проведено дослідження структури і властивостей покриттів, отриманих при мікродуговій обробці на магнієвому сплаві. Обробка проводилася в анодно-катодному режимі в лужному електроліті з різними домішками. Показана можливість формування кристалічних оксидних покриттів різного фазового складу (MgO , $MgAl_2O_4$, Mg_2Si_4 , $Mg_3(PO_4)_2$), товщиною до 300 мкм, які мають високу адгезію з основою, хороші захисні властивості і високу твердість, що досягає 6,6 ГПа.

Аналіз отриманих результатів показав, що захисні властивості покриття залежать від його фазового складу. Так, наявність у покритті шпінелі $MgAl_2O_4$ поряд з MgO підвищує захисні властивості покриття, що викликано збільшенням питомого об'єму покриття при утворенні шпінелі, виникненням при цьому напружень стиску і, як наслідок, формуванням більш щільних покриттів. Основними фазами є MgO , $MgAl_2O_4$, $Mg_3(PO_4)_2$, вміст яких у покритті визначається складом електроліту і параметрами електролізу. Твердість покриттів складає 2000–6600 МПа, що у 3–10 разів вище твердості основи ($HV = 600$ МПа) [26].

Для отримання якісних покриттів з високими властивостями необхідна правильна підготовка поверхні підкладки перед осадженням покриття. Тому проведено дослідження впливу потенціалу, поданого на підкладку, і зміни відстані "підкладка – катод" на процеси осадження, розпилення, а також механічні характеристики у процесі очищення поверхні сталі ніобієм. Було визначено, що процес очищення викликає дифузійне насичення сталі ніобієм, що призводить до збільшення твердості і стійкості до утворення тріщин. Оптимальний режим очищення пропонується за наступними параметрами: відстань від катода до підкладки має становити 300 мм, з $U_b = -1300$ В і $P_{Ar} = 0,002$ Па. Було встановлено, що присутність аргону при іонному бомбардуванні збільшує швидкість розпилення при

збільшеному тиску, а присутність реактивних газів (азоту) призводить до зменшення швидкості розпилення за рахунок утворення нітриду ніобію на поверхні [27].

При дослідженні та отриманні нових покриттів з високими механічними властивостями необхідно пам'ятати і про класичні методи зміцнення сталей. Був розроблений і апробований інноваційний спосіб комплексної обробки для сталей з низькою температурою відпуску, який передбачає попереднє азотування у вакуумному газовому розряді перед загартовуванням і низьким відпуском. У цьому випадку при азотуванні температура нагріву мало впливає на процес високотемпературної обробки, а процес азотування значно прискорюється (оскільки атоми азоту легше проникають в незагартовану сталь). Це призводить після остаточної термообробки до збільшення до 2000 мкм глибини проникнення атомів азоту і товщини формування області з підвищеною твердістю. Визначено фазовий склад азотованого шару з високою твердістю, який складається з нижнього нітриду Fe_4N і розчину азоту в α -Fe [28].

Висновки. Таким чином, результати проведених досліджень продемонстрували надзвичайно високу ефективність режимів нанесення на мікроструктуру, а відтак – і на властивості покриттів. Разом із тим великий обсяг лабораторних досліджень не вичерпує усіх можливих варіантів. Це спонукає до розвитку методів та моделей чисельного дослідження, на що спрямовані авторські розробки виконавців роботи.

На першому етапі роботи проведено аналіз проблеми побудови точних моделей матеріалів зі складною мікроструктурою, що застосовуються для забезпечення високих характеристик військової техніки, та поставлені пріоритетні задачі з удосконалення існуючих підходів та створення нових методів осереднення випадкової будови тіл та поверхневих шарів.

Визначені напрямки поліпшення властивостей нових перспективних матеріалів на прикладі покриттів. На прикладі дослідження властивостей мікро- та наноструктур із різноманітних нітридів металів, а також вакуумних конденсатів. Визначено основні чинники (підготовка поверхні підкладки, склад матеріалу, режими нанесення), які впливають на фізико-механічні властивості тонких поверхневих шарів цих матеріалів.

У наступному планується продовжити дослідження у напрямку оптимізації фізико-механічних властивостей елементів військових та цивільних машин шляхом обґрунтування методів, способів та режимів зміцнення поверхневих шарів матеріалів.

Список літератури

1. Subramanian B., Ashok K., Selvan G., Kumar V. S., Jayachandran M. Effects of deposition temperature on materials properties of magnetron sputtered titanium nitride coatings on mild steel substrates with Ni interlayer. *Surface Engineering*, 2010, vol. 26, pp. 555–561.
2. Chipatecua Y. L., Olaya J. J., Diego F. A. Corrosion behaviour of CrN/Cr multilayers on stainless steel deposited by unbalanced magnetron sputtering. *Vacuum*, 2012, vol. 86, pp. 1393–1401.
3. DAI Fang HU, Qian SHI, Hui-jun HOU [et. al.] Effects of surface roughness of substrate on properties of Ti/TiN/Zr/ZrN multilayer coatings Trans. *Nonferrous Met. Soc. China*, 2015, vol. 25, pp. 451–456.
4. S. Heinrich, S. Schirmer, D. Hirsch [et. al.] Comparison of ZrN and TiN formed by plasma based ion implantation & deposition. *Surface & Coatings*

- Technology*, 2008, vol. 202, pp. 2310–2313.
5. Juergen M. Lackner, Wolfgang Waldhauser, Lukasz Major [et. al.] Tribology and Micromechanics of Chromium Nitride Based Multilayer Coatings on Soft and Hard Substrates. *Coatings*, 2014, vol. 4, pp. 121–138.
 6. Mukherjee S., Prokert F., Richter E., Mfler W. Comparison of TiN and Ti_{1-x}Al_xN coatings deposited on Al using plasma immersion ion implantation assisted deposition. *Surface & Coatings Technology*, 2005, vol. 200, pp. P.2459–2464.
 7. Wei Yongqiang, Zong Xiaoya, Wu Zhongzhen [et. al.] Effects of modulation ratio on microstructure and properties of TiN/TiAlN multilayer coatings. *Surface & Coatings Technology*, 2013, vol. 229, pp. 191–196.
 8. Хороших В. М., Леонов С. А., Белоус В. А. [и др.] Структура и механические свойства покрытий ZrN, получаемых осаждением потоков плазмы вакуумной дуги. *PSE*, 2014, vol. 12, no. 1.
 9. Дробышевская А.А., Сердюк Г.А., Фурсова Е.В., Береснев В.М. Нанокompозитные покрытия на основе нитридов переходных металлов. *PSE*, 2008. Т. 6. № 1–2.
 10. Kazmanli M.K., Urgan M., Cakir A.F. Effect of nitrogen pressure, bias voltage and substrate temperature on the phase structure of Mo-N coatings produced by cathodic arc PVD. *Surface and Coatings Technology*, 2003, vol. 167, pp. 77–82.
 11. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов. *Композиты и нано-материалы*, 2011. № 2. С. 5–20.
 12. Тихоненко В.В., Шкилко А.М. Метод микродугового оксидирования. *Материаловедение*, 2012. № 2/13. С. 13–18.
 13. Черненко Е.И., Снежко Л.А., Папанова И.И. [и др.] *Получение покрытий анодно-искровым электролизом*. Л.: Химия, 1991. 128 с.
 14. Федоров В. А., Белозеров В. В., Великосельская [и др.] Состав и структура упрочненного поверхностного слоя на сплавах алюминия, получаемого при микродуговом оксидировании. *Физика и химия обработки материалов*, 1998. № 4. С. 92–97.
 15. Гречанок Н. И. Возможности электронно-лучевой технологии получения композиционных материалов. *Электрические контакты и электроды: Сб. науч. трудов*. Киев: Институт проблем материаловедения, 2010. С. 44–53.
 16. Darling K.A., Roberts A.J., Mishin Y. [et. al.] Grain size stabilization of nanocrystalline copper at high temperatures by alloying with tantalum. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013. 573 p.
 17. Sobol O.V., Andreev A.A., Bochulia T.V. [et. al.] Structure and physics mechanical properties of multiperiod vacuum-arc coatings on the basis of two-layer system TiNx/ZrNx. *Journal of nano- & electronic physics*, 2017, vol. 9, is. 1, pp. 01032–1-01032-6.
 18. Sobol' O.V., Meylekhov A.A., Mygushchenko R.P. [et. al.] Mixing on the Boundaries of Layers of Multilayer Nanoperiod Coatings of the TiNx/ZrNx System: Simulation and Experiment. *Journal of nano- & electronic physics*, 2017, vol. 9, no. 6, 06021(6pp)
 19. Sobol' O.V., Meylekhov A.A., Bochulia T.V. [et. al.] A computer simulation of radiation-induced structural changes and properties of multiperiod ZrNx/MoNx System. *Journal of nano- & electronic physics*, 2017, vol. 9, is. 2, pp. 02031-1–02031-5.
 20. Sobol' O.V., Postelnyk A.A., Mygushchenko R.P. [et. al.] Structure and Properties of Vacuum-arc Coatings of Chromium and Its Nitrides Obtained under the Action of Constant and Pulse High-voltage Bias Potential. *Journal of nano- and electronic physics*, 2017, vol. 9, no. 6. –06024(6pp).
 21. Соболев О.В., Андреев А.А., Горбань В.Ф. [и др.] Возможности структурной инженерии в многослойных вакуумно-дуговых ZrN/CrN-покрытиях путем изменения толщины нанослоев и подачи потенциала смещения. *Журнал технической физики*, 2016. Т.86, вып. 7.
 22. Береснев В.М. Влияние потенциала смещения и давления азотной атмосферы на структуру и свойства вакуумно-дуговых (Mo+Ti6%Si)N покрытий. *Журнал технической физики*, 2017. Т. 87, вып. 5.
 23. Береснев В.М., Соболев О.В., Погребняк А.Д. [и др.] Структура и механические свойства вакуумно-дуговых покрытий системы TiAlSiY, осажденных в азотной атмосфере. *Физика и химия обработки материалов*, 2017. № 2. С. 34–43.
 24. Beresnev V.M., Sobol O.V., Pogrebnyak A.D. [et. al.] Structure and Properties of Vacuum Arc Single-Layer and Multiperiod Two-Layer Nitride Coatings Based on Ti(Al):Si Layers. *Журнал нано- та електронної фізики*, 2017. Т. 9. № 1, 01033(6сс).
 25. Glushchenko M.A., Belozyorov V.V., Sobol' O.V. [et. al.] Effect of tantalum on the texture of copper vacuum condensates. *Journal of nano- & electronic physics*, 2017, vol. 9, is. 2, pp. 02015-1–02015-4.
 26. Belozorov V., Mahatlova A., Sobol' [et. al.] O. Investigation of the influence of technological conditions of microarc oxidation of magnesium alloys on their structural state and mechanical properties. *Eastern-European journal of enterprise technologies*, 2017, vol. 2, no. 5(86), pp. 39–43.
 27. Postelnyk H., Knyazev S., Meylekhov [et. al.] A. A study of an effect of the parameters of niobium-based ion cleaning of a surface on its structure and properties. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2017, vol. 1/5 (85), pp. 34–39.
 28. Andreev A., Sobol' O., Shevchenko S. [et. al.] Results of approbation of the innovative method of ion nitriding for steels with low temperatures of tempering. *Eastern-European journal of enterprise technologies*, 2017, vol. 3, no. 5(87), pp. 31–36.

References (transliterated)

1. Subramanian B., Ashok K., Selvan G., Kumar V. S., Jayachandran M. Effects of deposition temperature on materials properties of magnetron sputtered titanium nitride coatings on mild steel substrates with Ni interlayer. *Surface Engineering*, 2010, vol. 26, pp. 555–561.
2. Chipatecua Y. L., Olaya J. J., Diego F. A. Corrosion behaviour of CrN/Cr multilayers on stainless steel deposited by unbalanced magnetron sputtering. *Vacuum*, 2012, vol. 86, pp. 1393–1401.
3. DAI Fang HU, Qian SHI, Hui-jun HOU [et. al.] Effects of surface roughness of substrate on properties of Ti/TiN/Zr/ZrN multilayer coatings Trans. *Nonferrous Met. Soc. China*, 2015, vol. 25, pp. 451–456.
4. S. Heinrich, S. Schirmer, D. Hirsch [et. al.] Comparison of ZrN and TiN formed by plasma based ion implantation & deposition. *Surface & Coatings Technology*, 2008. vol. 202, pp. 2310–2313.
5. Juergen M. Lackner, Wolfgang Waldhauser, Lukasz Major [et. al.] Tribology and Micromechanics of Chromium Nitride Based Multilayer Coatings on Soft and Hard Substrates. *Coatings*, 2014, vol. 4, pp. 121–138.
6. Mukherjee S., Prokert F., Richter E., Mfler W. Comparison of TiN and Ti_{1-x}Al_xN coatings deposited on Al using plasma immersion ion implantation assisted deposition. *Surface & Coatings Technology*, 2005, vol. 200, pp. P.2459–2464.
7. Wei Yongqiang, Zong Xiaoya, Wu Zhongzhen [et. al.] Effects of modulation ratio on microstructure and properties of TiN/TiAlN multilayer coatings. *Surface & Coatings Technology*, 2013, vol. 229, pp. 191–196.
8. Subramanian B., Ashok K., Selvan G., Kumar V. S., Jayachandran M. Effects of deposition temperature on materials properties of magnetron sputtered titanium nitride coatings on mild steel substrates with Ni interlayer. *Surface Engineering*, 2010, vol. 26, pp. 555–561.
2. Chipatecua Y. L., Olaya J. J., Diego F. A. Corrosion behaviour of CrN/Cr multilayers on stainless steel deposited by unbalanced magnetron sputtering. *Vacuum*, 2012, vol. 86, pp. 1393–1401.
3. DAI Fang HU, Qian SHI, Hui-jun HOU [et. al.] Effects of surface roughness of substrate on properties of Ti/TiN/Zr/ZrN multilayer coatings Trans. *Nonferrous Met. Soc. China*, 2015, vol. 25, pp. 451–456.
4. S. Heinrich, S. Schirmer, D. Hirsch [et. al.] Comparison of ZrN and TiN formed by plasma based ion implantation & deposition. *Surface & Coatings Technology*, 2008. vol. 202, pp. 2310–2313.
5. Juergen M. Lackner, Wolfgang Waldhauser, Lukasz Major, Marcin Kot Tribology and Micromechanics of Chromium Nitride Based Multilayer Coatings on Soft and Hard Substrates. *Coatings*, 2014, vol. 4, pp. 121–138.
6. Mukherjee S., Prokert F., Richter E., Mfler W. Comparison of TiN and Ti_{1-x}Al_xN coatings deposited on Al using plasma immersion ion implantation assisted deposition. *Surface & Coatings Technology*, 2005, vol. 200, pp. P.2459–2464.
7. Wei Yongqiang, Zong Xiaoya, Wu Zhongzhen [et. al.] Effects of modulation ratio on microstructure and properties of TiN/TiAlN multilayer coatings. *Surface & Coatings Technology*, 2013, Horoshih V.M., Leonov S.A., Belous V.A. [i dr.] Структура і механічні властивості покриттів ZrN, отриманих осадженням потоків плазми вакуумної дуги. *PSE*, 2014, vol. 12, no. 1.
9. Drobyshevskaya A.A., Serdyuk G.A., Fursova E.V., Beresnev V.M. Nanokompозитnye pokryitiya na osnove nitrivov perehodnykh metallo. *PSE*, 2008. Т. 6. no. 1–2.
10. Kazmanli M.K., Urgan M., Cakir A.F. Effect of nitrogen pressure, bias voltage and substrate temperature on the phase structure of Mo-N coatings produced by cathodic arc PVD. *Surface and Coatings Technology*, 2003, vol. 167, pp. 77–82.
11. Firstov S.A., Gorban V.F., Krapivka N.A., Pechkovskiy E.P. Uprochnenie i mehanicheskie svoystva litykh vyisokoentropiynykh spлавov. *Композиты и нано-материалы*, 2011, no. 2, pp. 5–20.
12. Tihonenko V.V., Shkilkko A.M. Метод микродугового оксидирования. *Материаловедение*, 2012, no. 2/13, pp. 13–18.

13. Chernenko E.I., Snezhko L.A., Papanova I.I. [i dr.] *Poluche-nie pokritiy anodno-iskrovnyim elektrolizom*. L.: Himiya, 1991. 128 p.
14. Fedorov V. A., Belozero V. V., Velikoselskaya [i dr.] Sos-tav i struktura uprochnennogo poverhnostnogo sloya na splavah aluminiiya, poluchaemogo pri mikrodogovom oksidirovanii. *Fizika i himiya obrabotki materialov*, 1998, no. 4, pp. 92–97.
15. Grechanyuk N. I. Vozmozhnosti elektronno-luchevoy tehnologii polucheniya kompozitsionnykh materialov. *Elektricheskie kontakty i elektrody: Sb. nauch. trudov*. Kiev: Institut problem materialovedeniya, 2010. P. 44–53.
16. Darling K.A., Roberts A.J., Mishin Y. [et. al.] Grain size stabilization of nanocrystalline copper at high temperatures by alloying with tantalum. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013. 573 p.
17. Sobol' O.V., Andreev A.A., Bochulia T.V. [et. al.] Structure and physics mechanical properties of multiperiod vacuum-arc coatings on the basis of two-layer system TiNx/ZrNx. *Journal of nano- & electronic physics*. 2017, vol. 9, is. 1, pp. 01032–1-01032-6.
18. Sobol' O.V., Meylekhov A.A., Mygushchenko R.P. [et. al.] Mixing on the Boundaries of Layers of Multilayer Nanoperiod Coatings of the TiNx/ZrNx System: Simulation and Experiment. *Journal of nano- and electronic physics*, 2017, vol. 9, no. 6, 06021(6pp)
19. Sobol' O.V., Meylekhov A.A., Bochulia T.V. [et. al.] A computer simulation of radiation-induced structural changes and properties of multiperiod ZrNx/MoNx System. *Journal of nano- & electronic physics*, 2017, vol. 9, is.2, pp. 02031-1-02031-5.
20. Sobol' O.V., Postelnyk A.A., Mygushchenko R.P. [et. al.] Structure and Properties of Vacuum-arc Coatings of Chromium and Its Nitrides Obtained under the Action of Constant and Pulse High-voltage Bias Potential. *Journal of nano- and electronic physics*, 2017, vol. 9, no. 6. 06024(6pp).
21. Sobol O.V., Andreev A.A., Gorban V.F. [i dr.] Vozmozhnos-ti strukturnoy inzhenerii v mnogoslownykh vakuumno-dugovykh ZrN/CrN-pokryitiyakh putem izmeneniya tolschiny nanosloev i podachi potentsiala smescheniya. *Zhurnal tehnikoskoy fiziki*, 2016. T.86, vol. 7.
22. Beresnev V.M. Vliyanie potentsiala smescheniya i davleniya azotnoy atmosfery na strukturu i svoystva vakuumno-dugovykh (Mo Ti6%Si)N pokryitiy. *Zhurnal tehnikoskoy fi-ziki*, 2017. T. 87, vol. 5.
23. Beresnev V.M., Sobol O.V., Pogrebnyak A.D. [i dr.] Struktu-ra i mehanicheskie svoystva vakuumno-dugovykh pokryitiy sistemiy TiAlSiY, osazhdennykh v azotnoy atmosfere. *Fizika i himiya obrabotki materialov*, 2017, no. 2, pp. 34–43.
24. Beresnev V.M., Sobol O.V., Pogrebnyak A.D. [et. al.] Structure and Properties of Vacuum Arc Single-Layer and Multiperiod Two-Layer Nitride Coatings Based on Ti(Al)Si Layers. *Zhurnal nano- ta elektronnoy fiziki*, 2017. T. 9. № 1, 01033(6cc).
25. Glushchenko M.A., Belozyorov V.V., Sobol' O.V. [et. al.] Effect of tantalum on the texture of copper vacuum condensates. *Journal of nano- & electronic physics*, 2017, vol. 9, is. 2, pp. 02015-1-02015-4.
26. Belozero V., Mahatilova A., Sobol' [et. al.] O. Investigation of the influence of technological conditions of microarc oxidation of magnesium alloys on their structural state and mechanical properties. *Eastern-European journal of enterprise technologies*, 2017, vol. 2, no. 5(86), pp. 39–43.
27. Postelnyk H., Knyazev S., Meylekhov [et. al.] A. A study of an effect of the parameters of niobium –based ion cleaning of a surface on its structure and properties. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2017, vol. 1/5(85), pp. 34–39.
28. Andreev A., Sobol' O., Shevchenko S. [et. al.] Results of approbation of the innovative method of ion nitriding for steels with low temperatures of tempering. *Eastern-European journal of enterprise technologies*, 2017, vol. 3, no. 5(87), pp. 31–36.

Надійшло (received) 15.11.2017

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Грабовський Андрій Володимирович (Грабовский Андрей Владимирович, Grabovskiy Andrey) – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", старший науковий співробітник кафедра "Теорія і системи автоматизованого проектування механізмів і машин", м. Харків, Україна, <http://www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=55446933900>, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6116-0572> e-mail: andrej8383@gmail.com.

Ткачук Микола Микола (Ткачук Николай Николаевич, Tkachuk Mykola) – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", кафедра "Інформаційних технологій і систем колісних та гусеничних машин імені О. О. Морозова", м. Харків, Україна, <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=50562166500>, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4753-4267>, e-mail: m.tkachuk@tmm-sapr.org.

Мейлехов Андрій Олександрович (Мейлехов Андрей Александрович, Meylekhov Andrii) – аспірант, Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", кафедра матеріалознавства, м. Харків, Україна, <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=5714835360>, <http://orcid.org/0000-0002-8142-6024>, e-mail: materialscience010907@ukr.net

Постельник Ганна Олександрівна (Постельник Анна Александровна, Postelnyk Hanna) – аспірант, Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", кафедра матеріалознавства, м. Харків, Україна, <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=57126450900>, <http://orcid.org/0000-0002-5290-7566>, e-mail materialscience010907@ukr.net

Глуценко Марія Олександрівна (Глуценко Мария Александровна, Glushchenko Mariya) – аспірант, Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", кафедра матеріалознавства, м. Харків, Україна, <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=57191694654>, <https://orcid.org/0000-0002-7979-9550>, e-mail materialscience010907@ukr.net

Князев Сергій Анатолійович (Князев Сергей Анатоліевич, Knyazev Sergey) – аспірант, Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", кафедра матеріалознавства, м. Харків, Україна, <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=57189493933>, e-mail materialscience010907@ukr.net