«Дәулет Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті» коммерциялық емес акционерлік қоғамы

ӘОЖ 535.3:621.03

Қолжазба құқығында

САКЕНОВА РИММА ЕРБОЛАТКЫЗЫ

«Кремний иондарымен имплантталған CrN/ZrN/Cr/Zr наноқұрылымды жабындағы диффузия және микросегрегация процестері»

6D072300 – Техникалық физика

Философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесшілер:

Ердыбаева Н.К., физика-математика ғылымдарының докторы, «Д.Серікбаев атындағы ШҚТУ» КЕАҚ профессоры, Қазақстан Республикасы

Кылышканов М.К.,физика-математика ғылымдарының докторы, профессор, Қазақстан Республикасы

Погребняк А.Д. физика-математика ғылымдарының докторы, профессор, Украина

Қазақстан Республикасы

Өскемен, 2021

МАЗМҰНЫ

	ҚЫСҚАРТУЛАР МЕН БЕЛГІЛЕУЛЕР Кіріспе	4
1		3
1		
	ΑΘΠΕ ΨΗΣΗΚΑΙΙΔΙΚ-ΜΕΛΑΠΗΚΑΙΙΔΙΚ ΚΑCHETTEPIΠΙΠ	10
1 1		12
1.1	наноқұрылымды нитридті жасындар және олардың физикалық-	10
1.0	механикалық қасиеттері	12
1.2	Кремнии және аргон иондарымен имплантталған нанокомпозитті	22
1.0	нитридті жабындар	23
1.3	Радиациялық-үдетілген диффузияның әсерінен туындаған CrN/ZrN	~ =
	наноқұрылымды жабындағы микросегрегация процестері	27
1.4	Нанокомпозитті көпқабатты нитридті жабындардың наноөлшемді	~~
	архитектурасы	32
_	Қорытынды және міндеттерді қою	35
2	МАТЕРИАЛДАР МЕН ЗЕРТТЕУ ӘДІСТЕРІ	38
2.1	Зерттеу материалдары және көпқабатты нитридті жабындарды алу	
	әдістері	38
2.1.1	«Булат-6» және имплантер қондырғысының сипаттамасы	39
2.2	Жабындардың құрылымын және құрамын зерттеу әдістері	44
2.2.1	Растрлы электронды микроскопия (SEM)	44
2.2.2	Энергиядисперсиялық рентгендік спектроскопия (EDS)	46
2.2.3	Резерфордтың кері шашырау спектроскопиясы (RBS)	47
2.2.4	Жарықтандырғыш электронды микроскопия (ТЕМ)	49
2.2.5	Рентгендік фазалық талдау (XRD)	50
2.2.6	Екінші ретті масс-спектрометрия (SIMS)	52
2.2.7	Молекулалық динамика әдісі	52
2.3	Жабындардың физикалық-механикалық қасиеттерін анықтау	
	әдістері	53
2.3.1	Көпқабатты жабынды микроқаттылық пен наноқаттылыққа сынау	
	әдістері	54
2.3.2	Көпқабатты жабынның адгезиялық беріктігі	55
2.3.3	Көпқабатты жабындардың тозуға төзімділігі	56
	Бөлім бойынша қорытынды	57
3	CrN/ZrN/Cr/Zr НЕГІЗІНДЕГІ НАНОҚАБАТТЫ	
	композициялык жабынның элементтік және	
	ФАЗАЛЫК КҰРАМЫ	58
3.1	Көпкабатты жабындардын RBS, EDS, STEM көмегімен алынған	00
	элементтік профильлері мен курамы	59
3.2	Жабыннын XRD, ТЕМ. НКТЕМ элістерімен алынған	
	микрокурылымы және фазалық курамы	66
	1 '11 1 'TT'	

3.3	CrN/ZrN/Cr/Zr жабынының микроқұрылымы мен фазалық	
	құрамының механикалық қасиеттерге әсері	79
3.4	CrN/ZrN/Cr/Zr қабаттарын зерттеуде қолданылған молекулалық	
	динамика әдісімен жүргізілген есептеулерді эксперимент	
	нәтижелерімен салыстыру	83
	Бөлім бойынша қорытынды	87
4	РАДИАЦИЯЛЫК ДИФФУЗИЯ ЖӘНЕ МИКРОСЕГРЕГАЦИЯ	
	ЕСЕБІНЕН КӨПҚАБАТТЫ НАНОКОМПОЗИТТІ CrN/ZrN/Cr/Zr	
	ЖАБЫНЫНДА КРЕМНИЙМЕН БАЙЫТЫЛҒАН	
	ИНТЕРФЕЙСТЕРДІҢ ҚАЛЫПТАСУЫ	88
4.1	Кремний иондарымен имплантталған көпқабатты жабынға SRIM	
	бағдарламасының көмегімен жүргізілген есептеулер нәтижесі	88
4.2	Имплантталған CrN/ZrN/Cr/Zr көпқабатты жабынның	
	микроқұрылымы мен фазалық құрамы	90
4.3	Кремний ионымен импланттаудың CrN (2-ші қабат) және CrN (3-	
	ші қабат) интерфейстерінің шекарасындағы микросегрегация мен	
	диффузия процестеріне әсері	94
4.4	Кремний иондарымен имплантталған CrN/ZrN/Cr/Zr жабынды	
	зерттеуде жүргізілген молекулалық динамика әдісі бойынша	
	алынған теориялық есептеулерді эксперимент нәтижелерімен	
	салыстыру	103
	Бөлім бойынша қорытынды	108
	ҚОРЫТЫНДЫ	110
	ҚОЛДАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	113
	ҚОСЫМША А	126
	ҚОСЫМША Б	127
	ҚОСЫМША В	128
	ҚОСЫМША С	129

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР ТІЗІМІ

PVD	– Бу фазасынан физикалық тұндыру (Physical Vapor Depositon)				
CVD	Бу фазасынан химиялық тұндыру (Chemical Vapor deposition)				
ALD	– Атом қабатын тұндыру (Atomic layer deposition)				
Arc-PVD	– Вакуумды-доғалы бүрку (Arc Physical Vapor Depositon)				
SEM	– Растрлы электронды микроскопия (Scanning Electron Microscope)				
EDS	– Энергиядисперсиялық рентгендік спектроскопия (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)				
MAP-EDX	 Сканерлейтін мөлдір электронды микроскопияда элементтік карталау (Elemental Mapping in Scanning Transmission Electron Microscopy) 				
RBS	– Резерфордтық кері шашырау спектроскопиясы (Rutherford Backscattering Spectrometry)				
TEM	– Жарықтандырғыш электронды микроскопия (Transmission Electron Microscopy)				
HR-TEM	– Жоғары ажыратымдылықтағы электронды микроскопия (High-Resolution Transmission Electron Microscopy)				
BF-TEM	– Жарық өрісіндегі жарықтандырғыш электронды микроскопия (Bright Field Transmission Electron Microscopy)				
STEM	 Сканерлеуші жарықтандырғыш электронды микроскопия (Scanning Transmission Electron Microscopy) 				
STEM-	– Энергия дисперсиялы рентген спектрометрі бар электронды				
EDX	микроскопия (Scanning Transmission Electron Microscopy- Energy Dispersive X-Ray)				
XRD	– Рентгенлік фазалык таллау (X-Ray Diffractometer)				
SIMS	– Екінші реттік иондық масс-спектрометрия (Secondary Ion Mass Spectrometry)				
SQS	– Арнайы квази-кездейсоқ құрылымдар (Special Quasirandom Structure)				
SAED	 Жеке бөліктердегі электронды дифракция режимі (Selected Area Electron Diffraction) 				
SRIM	– Заттардағы иондардың қозғалысы мен тоқтауы (Stopping and Range of Ions in Matter)				
Dpa	– Атомдардың ығысуы (сна)				
COF	– Үйкеліс коэффициенті (Coefficient of friction)				
АҚТҚ	– Алты қырлы тығыз қапталған				
ҚЦТ	– Қырлары центрленген текше				
КЦТ	– Көлемдік центрленген тор				
FFT	– Жылдам Фурье түрлендіруі				
ат.%	– Атомдық пайыз				
Λ	– Модуляция кезеңі				
D	– Түйіршіктің диаметрі (кристалиттердің)				

КІРІСПЕ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертациялык жұмыс CrN/ZrN/Cr/Zr негізіндегі көпқабатты наноөлшемді нитридті жабынды кремний ионымен импланттауға дейінгі және дозасы 1×10¹⁷ см⁻², энергиясы 60 кэВ дозалы кремний ионымен имплантталғаннан кейінгі эксперименттік және теориялық зерттеулерге арналған. Жұмыста жабынның микроқұрылымын, құрылымдық-фазалық күйін, элементтік құрамын анықтау, радиацияның эсерінен туындайтын микросегрегация мен атомдардың диффузиясын зерттеу, атомдық конфигурация процестерін зерттеуде молекулалық динамика әдісінің көмегімен теориялық есептеулер жүргізу арқылы алынған нәтижелері көрсетілген. Si иондарымен импланттау кезінде сегрегация процесіне металл микроқұрылымды сонымен бірге, атомдарының əcepi, калыптастыру, атомдардың қайта үлестірілу процесінің үйкеліс кезіндегі тозуға әсері және уйкеліс коэффициенті мен микроқаттылығын анықтауда алынған нәтижелері көрсетілген. Эксперименттік зерттеулер «Дәулет Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті» КЕАҚ «Veritas» озық даму орталығының ғылыми-зерттеу зертханасында, Сумы мемлекеттік университетіндегі (Украина) және «Сәрсен Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті» КЕАҚ «Беттік инженерия және трибология» зертханаларында жүргізілді.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Ғарышта, әуе техникасында және ядролық реакторларда жұмыс істеуге арналған заманауи құрылғыларда, механизмдер мен аппараттарда құрылымдық материалдардың бөлшектер, плазма және сәулелену ағындарына радиациялық төзімділігін, яғни жоғарғы өнімділік қасиеттерімен қатар, тозуға төзімділігін, үйкеліс коэффициентін, қаттылығын, коррозияға төзімділгін және тағы да басқа қасиеттерінің жоғары болуын талап етеді. Беттік модификация құралдар мен бұйымдардың қызмет ету мерзімін ұзартудың тиімді және үнемді шешімдерінің бірі екені белгілі [1]. Оған қатты жабындарды қолдану арқылы оңай қол жеткізуге болады. Жабындардың қаттылығын жоғарылатудың көптеген тәсілдері түйіршіктің мөлшерін өзгерту арқылы материалдарды қатайту Холл-Петч заңына негізделген [2]. Алайда, қатты жабындар әдетте сынғыш болып келеді және қарсы тұру үшін олардың тиісті иілгіштік қасиеті зақымдануға мен Жабындардың көпкабатты тұтқырлығын сактау маңызды. құрамасы жарылудың қабатаралық бөлімнен төсенішке дейін таралуын болдырмауға көмектеседі, бұл басылымға шыққан көптеген жұмыстардың нәтижелерімен дәлелденген [3-6]. Нитрид қабаттарын әдеттегідей ауыстырып орналастырудан басқа, көпқабатты жабынды алу тәсілін Me/MeN архитектурасы арқылы жүзеге асыруға болады, мұнда Me және MeN сәйкесінше металл және металл нитридінің қабаттары болып табылады. Қатты нитрид пен жұмсақ металл фазаларының қабаттарын алма-кезек тұндыру және ығысу модульдерінің айырмашылығының айтарлықтай болуы Me/MeN жабындарының фунционалдық қасиеттерін жақсартуға мүмкіндік береді. Атап айтқанда, [7,8] жұмыста қатты және морт сынғыш металл нитридтерін сәйкестендіруге

5

болатындығы дәлелденген және салыстырмалы түрде жұмсақ металл көпқабатты архитектурада үйлесуін қарастырғанда фазаларының Келлер моделіне сәйкес әр құраманың тозуға төзімділігі жақсарған [9]. Автордың еңбегінде тәжірибе жүргізіліп отырған қабықшаның адгезиясын, беріктігін төзімділігін тозуға арттыруды сипаттайтын және тамаша касиеттері көрсетілген.

Сонымен қатар, иондық импланттау бетті түрлендірудің жақсы құралы болып табылатыны белгілі, оның басқа беттік өңдеу әдістерімен салыстырғанда бірқатар артықшылықтары бар. Мысалы, негізгі материалдағы қасиеттердің тұрақтылығы, беттің кедір-бұдырлығының аздығы, адгезияның жоғарылығы сияқты нәтижелерді көрсетуімен ерекшеленеді. Нәтижелі тәсілдердің бірі нитридтерге негізделген қабықша қоспаларын өндіру, олар бір қабатты және көпқабатты түрінде алынған жабынның беткі қабатының қаттылығы мен иілгіштігінің едәуір артуын қамтамасыз етеді [10]. Үйкеліс коэффиценті төмен болып келетін тозуға төзімді жабындарға деген сұраныстың артуы нашар байланысқан нанобөлшектер мен фазалардың өзін өзі майлау қасиеттеріне негізделген нақты құрылымдық процесті қажет етеді [11,12]. Металл нитриді мен аморфты бөлшектердің концентрациясының белгілі бір қатынасында нанокристалиттер аморфты матрицаға енген кезде, нанокомпозитті күйдегі жабын алынады [13]. Жоғарыда аталған тұжырымдамамен бірге бөлшектердің қызмет ету мерзімі мен өнімділігіннің едәуір артуына қол жеткізуге болады. Алайда, аморфты фазаның қосылуы материалдың пластикалық деформацияға төтеп беру қабілетін күрт төмендетеді. Сонымен, қазіргі уақытта механикалық тұратылықты сақтай отырып, нанокомпозиттік архитектура мен өзін-өзі майлау құрылымын құрудың жаңа әдістері қажет. Осындай әдістердің бірі – иондық импланттау. Атап айтсақ, кремний ионымен импланттау материал бетіне жақын аймақта р-ауысуларын жасау үшін интегралды сызбаларды алуда танымал технология [14]. Демек, жабындағы шектік кернеуді бақылау мен импланттау тереңдігінің жоғары дәлдігі керекті қоспаның таралуы мен концентрациясын тиімді болып табылалы. алуда Жакында гетероқұрылымдардың конструкциясына иондық импланттау енгізілді, бұл наноөлшемді қабаттарда жаңа фазалар мен құрылымдар жасауға мүмкіндік береді. Жоғарыда аталған металдарға негізделген нитридтер туралы әдеби деректер олардың жоғары механикалық және трибологиялық қасиеттерін көрсетеді (жоғары химиялық тұрақтылық, төменгі абразивті тозу, жоғарғы балку температурасы, меншікті электр кедергісіның төмендігі, коррозияға және тотығуға төзімділігі) және бұл қасиеттерінің болуы жабындардың қолданылу аясын кеңейтеді [15]. Сонымен, кесу құралының кейбір түрлерінің үйкеліс коэффициентін төмендету үшін хром нитридінен алынған жабындар белсенді қолданылғанын көреміз. Сонымен бірге, цирконий нитридінің жабындары жоғары қаттылыққа, ауада 600 ^оС-қа дейінгі температуралық тұрақтылыққа ие. Көпқабатты нанокомпозитті жабын құрылымындағы бұл ерекше қасиеттер жеке алынған қабаттардың қасиеттерінен әлдеқайда артық екенін көрсетеді.

Құралдың беткі қабатын жақсарту үшін көпқабатты жабындарды иондық импланттау арқылы жабын ішінде қалыптасатын диффузия мен микросегрегация процестерінің нәтижесінде осы жабынның тозуға төзімділігін, қаттылығын арттыруға қол жеткізуге болады.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты CrN/ZrN/Cr/Zr көпқабатты нанокомпозитті жабындағы радиациялық-үдетілген диффузия мен микросегрегация процестерін, жабынның физикалық-механикалық қасиеттерінің оның микроқұрылымымен элементтік құрамымен және байланысын зерттеу болып табылады.

Бұл мақсатқа жету үшін төмендегідей негізгі міндеттер қойылды:

– Вакуумды-доғалы, ионды-плазмалық тұндыру негізіндегі CrN/ZrNCr/Zr көпқабатты нитридті жабындыларды алу әдісін әзірлеу.

– Көпқабатты наноқұрылымды жабынды энергиясы 60 кэВ, дозасы 1×10¹⁷ см⁻² кремний иондарымен импланттауға дейінгі және кейінгі оның элементтік-фазалық құрамын субқұрылымы мен бөліну шекарасын зерттеу.

– Si иондарымен импланттаудың «интерфейстердің иондық араласуына», элементтердің қайта үлестірілуіне, профильдерді қалыптастыру процестеріне әсерін бағалау және ығысқан атомдар мен бос орындардың SRIM есептеулері бойынша алынған нәтижелерімен салыстыру.

– Молекулалық динамика әдісін қолдана отырып импланттау нәтижесінде кремнийдің бөліну шекарасындағы (интерфейс) микроқұрылым мен ішкі кернеудің микросегрегация мен диффузия процесіне және механикалық қасиеттеріне әсерін бағалау үшін есептеулер жүргізу.

– Импланттауға дейінгі және одан кейінгі наноқұрылымды көпқабатты жабынның механикалық сипаттамаларын, тозуға төзімділігін, үйкеліс коэффициентін, тереңдігі бойынша қаттылығын зерттеу.

Зерттеу нысаны. CrN/ZrN/Cr/Zr негізіндегі жабындардың Si (60 кэВ) иондарымен импланттау нәтижесінде микроқұрылымының, құрамының, қасиеттерінің қалыптасу процестері.

Зерттеу мәні. Импланттауға дейінгі және энергиясы 60 кэВ, дозасы 1×10¹⁷ см⁻² кремний иондарымен импланттаудан кейінгі CrN/ZrN/Cr/Zr элементтік жабыннын фазалық құрамы, микросегрегациясы, құрамы, диффузиясы, стехиометриясы, термодинамикалық механикалык және касиеттері.

Зерттеу әдістері мен тәсілдері. Қойылған міндеттерге сәйкес келесі талдау әдістері қолданылды: растрлы электронды микроскопия (SEM); энергия дисперциясы бар рентгендік микроталдау (EDS); Резерфордтық кері шашырау спектроскопиясы (RBS); рентгендік дифракция (XRD) (рентгендік-құрылымдық диффракциясы талдау); электронды жарықтандырғыш бар электронды сканерлеуші (TEM); микроскопия және жарықтандырғыш электронды (STEM); жоғарғы ажыратылымдығы бар жарықтандырғыш микроскопия электронды микроскопия (HRTEM); екінші реттік иондық масс-спектрометрия (SIMS); молекулалық динамика әдістері, наноқаттылықты, микроқаттылықты өлшеу және тозу мен үйкеліске арналған тестер. Көпқабатты жабындарды

компьютерлік модельдеуге арналған SRIM-2008 жасақтамалық бағдарламасы. Есептеулер ESPRESSO кванттық кодында енгізілген псевдопотенциал әдісін қолдану арқылы жүргізілді.

Жұмыстың ғылыми жаңашылдығы:

– Вакуумды-доғалы ионды-плазмалық тұндыруға негізделген CrN/ZrN/Cr/Zr көпқабатты нитридті жабындарды алу әдісі алғаш рет жасалды.

– Көпқабатты наноқұрылымды жабынды иондық импланттау кезінде оның еркін жүру жолының 150 нм-ді құрайтын тереңдігінде ең жоғарғы концентрациясы 10 ат.% және төменгісі 6 ат.% болатын Si иондарының үлестірілу ерекшеліктері алғаш рет анықталды.

– Көпқабатты жабынды Si иондарымен импланттау кезiнде атомдық соқтығысу процестерiнiң нәтижесiнде ZrN (жайылған) қабатының қалыңдығы (25÷26) нм-ден 36 нм-ге дейiн артады және бәсекелес диффузия мен микросегрегация процестерi CrN/ZrN/CrN жабынның алғашқы үш қабатының интерфейс шекарасында кремнийдiң қосдөңес пiшiндi үлестiрiлуiн қалыптастырады.

– Si иондарымен көпқабатты жабынды импланттағанда алғашқы үш қабатта түзілген өлшемі аз силиконитридтердің түзілу нәтижесінде бөліну шекарасының маңында үйкеліс коэффициенті 0,40-тен 0,18-ге дейін төмендегені анықталды.

Корғауға шығарылатын негізгі қағидалар:

1 CrN/ZrN/Cr/Zr композицияларына негізделген жабындарды дайындау әдісі бойынша алынған наноөлшемді көпқабатты жабындардың микроқұрылымы мен элементтік құрамын зерттеу нәтижелері.

2 Көпқабатты наноқұрылымды CrN/ZrN/CrN жабындарының алғашқы 3 қабатының тереңдігі бойынша кремениймен байытылған, яғни бөліну шекарасына жақын маңда кремнийдің ең жоғары 10 ат.%, ал CrN қабатының орта тұсында 6 ат.% болатын концентрацияның қосдөңес формалы таралуының қалыптасу заңдылықтары.

3 Энергиясы 60 кэВ, дозасы 1×10^{17} см⁻² Si иондарымен импланттау кезінде CrSi және SiN_x бөлшектерінің түзілу нәтижесінде олардың үйкеліс процесінде майлаушы қызметін атқаруы салдарынан үйкеліс коэффициенті 0,40-тан 0,18-ге дейін төмендейді.

Жұмыстың ғылыми және практикалық маңыздылығы.

Диссертациялық жұмыс техникалық физика мен материалтану саласындағы іргелі мәселелерге, атап айтқанда иондардың көпқабатты құрылым ішінде өзара әрекеттесуі, хром нитридінің қабаттарының бөліну шекарасында кремний тудырған микросегрегация, сонымен қатар екі процестегі кремний атомдарының сегрегациясы диффузиясының мен бәсекелестігі, қабат микроқұрылымның өзгеруі және сәйкесінше көпқабатты жабындардың механикалық наноқұрылымды сипаттамаларының өзгеру заңдылықтарын зерттеуге арналған. Диссертациялық жұмыстың практикалық құндылығы нәтижелер тиімді физикалық-механикалық алынған

сипаттамалары бар нанокомпозиттік жабындарды қалыптастырудың оңтайлы технологиялық режимдерін таңдаудың ғылыми негізі болып дәлелденеді.

Диссертациялық зерттеудің нәтижесі «Техникалық физика» мамандығы бойынша бакалаврлар мен магистранттарды дайындау үшін оқу процесінде осы курстарды оқыту кезінде қолданылуы мүмкін: «Материалдардың беттік қабатын беріктендіру», «Ионды-сәулелік технологиялардың қазіргі заманғы мәселелері», «Материалдарды модификациялаудың технологиялық үрдісін жасау мен енгізу» және «Беріктік пен иілгіштік физикасы», сонымен бірге бакалаврлар, мамандар мен магистранттардың курстық және дипломдық жұмыстарын жазуда қолданылуы мүмкін.

«Қатты жабындыны вакуумды-доғалық ионды-плазмалық тұндыру тәсілі» атты өнертабысқа патент алынды, ҚР ӘМ «Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК, №34722, бюллетень № 46, Қосымшада көрсетілген.

Диссертациялық жұмыстың нәтижелерін оқу процесіне енгізу актілері және «Машзауыт» ЖШС болашақ жобаларында қолдану үшін экономикалық қаражатсыз өндіріске енгізу актісі алынды, олар диссертациялық жұмыстың Қосымшаларында келтірілген.

Диссертациялық жұмыс тақырыбының ғылыми-зерттеу жобаларымен, бағдарламаларымен байланысы. Диссертациялық жұмыс «Д.Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университетінде» КЕАҚ, «С.Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті» КЕАҚ (Өскемен қ., Қазақстан) және Сумы мемлекеттік университенінде (Сумы қ., Украина) гранттық қаржыландырудың келесі мемлекеттік бюджеттік жобаларын жүзеге асыру аясында жүргізілді:

1) «Машина жасау бұйымдарына арналған тозуға төзімді материалдар алудың инновациялық технологияларын зерттеу және әзірлеу» тақырыбы бойынша, мемлекеттік тіркеу №0118РК00989, №197 16.03.2018 жылдан басталған келісім шартпен, Қазақстан Республикасы, Білім және Ғылым министрлігінің Ғылым комитетінің қаржыландыруымен.

2) «Үйкеліс пен тозудан қорғауға арналған өзгермелі архитектурасы бар нанометрлі масштабтағы көпкомпонентті және көпэлементті жабындар» тақырыбы бойынша, мемлекеттік тіркеу №АР05130362, №104, 05.04.2018 жылдан басталған келісім шартпен, Қазақстан Республикасы, Білім және Ғылым министрлігінің Ғылым комитетінің қаржыландыруымен.

Автордың жеке үлесі. Автор зерттеу тақырыбы бойынша әдеби деректерге шолу жасады, эксперименттік жұмыстардың негізгі бөлігін орындады, алынған нәтижелер бойынша мақалалар жазды және алынған нәтижелерді конференцияларда баяндады. Ғылыми кеңесшілермен бірге мақсаттары жұмысының мен міндеттері анықталды. Талдау зерттеу нәтижелерін талқылау мен мақалалар жазу, сонымен бірге қорытындыларды тұжырымдау шетелдік ғылыми кеңесші профессор А.Д.Погребняктың және ғылыми отандық кеңесшілер профессорлар М.К.Қылышканов пен Н.К.Ердыбаеваның басшылығымен жүргізілді. Теориялық тұрғыдан есептеулер жургізу профессор В.И.Иващенконың авторлық бағдарламасының көмегімен жүзеге асырылды және докторант алынған нәтижелерді эксперименттік зерттеу жұмыстарының нәтижелерімен салыстырып, талқылау жұмыстарын жүргізді (Францевич институты, Украина Ғылым академиясы, Киев қаласы). Жабындарға энергиясы бойынша диссперсиясы бар рентгендік микроталдаулар жүргізуге, сканерлеу мен жарықтандырғыш электронды микроскоппен зерттеулер жүргізуге және оны талдауға, сонымен бірге микроқаттылығы мен наноқаттылығын өлшеу бойынша жұмыстарды жүргізуге көмек көрсетті.

Жұмыста алынған нәтижелер мен жасалған қорытындылардың сенімділік деңгейі және түсіндірмесі. Қазіргі заманғы талдау әдістері бойынша Қазақстан мен Украинаның жетекші ғылыми орталықтарында SEM, HRTEM, STEM, RBS және ионмен сәулелендіру, SIMS, TEM, XRD, EDS және теріс зарядталған иондары бар жоғары дәлдіктегі имплантердің бірегей жабдықтарымен зерттеулер жүргізу, сондай-ақ алынған нәтижелерді шетелдік зертханаларда алынған әдеби деректердің кейбір үзінділерімен салыстыра жүргізілді. Сонымен отырып растау жұмыстары катар, молекулалық динамиканың әдісін қолдана отырып есептеулер жүргізу және оларды нәтижелерді түсіндіру үшін қолдандық.

Зерттеу нәтижелері көпшілік алдында жарияланды: ғылыми журналдарда жарық көрді, автор республикалық және халықаралық конференцияларда баяндады.

Диссертациялық жұмыстың апробациясы. Диссертациялық жұмыстың материалдары ғылыми конференцияларда баяндалды және талқыланды:

1 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP 2017), Одесса, Украина, 2017;

2 8th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2018), Затока, Украина, 2018;

3 «Уәлиев оқулары-2018»: «Қазіргі замандағы ғылым және білімнің дамуындағы тенденциялар» атты халықаралық ғылыми-тәжірилік конфереция, С.Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан мемлекеттік университеті, Өскемен қ., 2018;

4 «Жастар шығармашылығы – Қазақстанның инновациялық дамуына» атты студенттердің, магистранттардың және жас ғалымдардың VI Халықаралық ғылыми-техникалық конференциясы. Д.Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан мемлекеттік техникалық университеті, Өскемен қ. 2020;

5 «Энергия және ресурстар үнемдеу технологиялары: тәжірибелер және келешегі» атты II Халықаралық ғылыми-тәжірибелік online конференция материалдары. Қызылорда: Қорқыт Ата атындағы Қызылорда мемлекеттік университеті, 2020.

6 Advanced materials manufacturing and research: new technologies and techniques (AMM&R2021) international conference to be hosted virtually by D.Serikbayev East Kazakhstan technical university, 2021.

Негізгі нәтижелер, «Д.Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университетінің» КЕАҚ базалық инженерлік дайындық факультетінің, «С.Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университетінің» КЕАҚ физика

кафедрасының және Сумы мемлекеттік университетінің «Наноэлектроника» кафедрасында шетелдік ғылыми кеңесші А.Д.Погребняктың жетекшілігімен біріккен ғылыми семинарларында баяндалып, талқыланды (мамыр, 2018 жыл).

Мақалалар. Диссертация тақырыбы бойынша барлығы 14 ғылыми мақала басылып жарияланды, оның ішінде 6 мақала Қазақстан Республикасы, Білім және Ғылым министрлігінің білім беру және ғылым саласындағы бақылау Комитеті бекіткен ғылыми жарияланымдарда, сонымен бірге, 2 мақала Web of (Clarivate Analytics) және Science Core Collection Scopus (Elsevier) Халықаралық ақпараттық ресурстарына кіретін «Journal of Alloys and Compounds» (Switzerland) және «ACS Applied Materials and Interfaces» (USA) шетелдік ғылыми журналдарда жарияланған, бірінші журналдағы мақала квартиль – Q1, импакт фактор – 4,65, процентиль – 91, екінші журналдағы мақала квартиль – Q1, импакт фактор – 8,758, процентиль – 95, 6 мақала халықаралық конференция материалдарының жинақтарында, оның ішінде 2-і шетелдік халықаралық конференция материалдарының жиынтығында жарық көрді, өнертабысқа 1 патент алынды.

Диссертациялық жұмыстың құрылымы мен көлемі. Диссертация кіріспеден, төрт тараудан, қорытынды мен пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады, барлығы 130 бет, 48 сурет, 8 кесте, 165 қолданылған әдебиеттер тізімі, 4 қосымша.

1 НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ НИТРИДТІ ЖАБЫНДАРДЫ ИОНДАРМЕН ИМПЛАНТТАУДАН КЕЙІНГІ СЕГРЕГАЦИЯ ПРОЦЕСТЕРІ ЖӘНЕ ФИЗИКАЛЫҚ-МЕХАНИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНІҢ ӨЗГЕРІСІ

Бұл әдебиеттік шолуда қабаттарының қалыңдығы әртүрлі, яғни микроннан нанометр өлшеміне дейін алынған CrN/ZrN наноқұрылымды жабындардың физикалық-механикалық қасиеттеріне соңғы 15 жылда жүргізілген зерттеу жұмыстары қарастырылды.

Бірнеше тұндыру әдістерімен алынған наноқұрылымды жабындардың құрамы бойынша зерттеу нәтижелері талданады. Өсу құрылымы, бағаналы құрылымның пайда болуы, микроқұрылымды алу, жабын қасиеттерінің жалпы күйінің ерекшеліктерін заңдылықтары олардың құрылымдық мен қалыптастыру, айырмашылықтары арасындағы мен сондай-ақ олардың бойынша байналыстарын көрсету жұмыстар жүргізілді. Физикалықмеханикалық, трибологиялық, коррозиялық және басқа да қасиеттерінің өзгерісіне фазааралық шекарадағы диффузияның, нанотүйіршік өлшемінің эсері көрсетілген. Нанокомпозиттік жабындарды ионмен импланттау және радиациялық-үдетілген кездегі диффузияның әсерінен жабындағы микросегрегацияның қалыптасуы қарастырылған.

1.1 Наноқұрылымды нитридті жабындар және олардың физикалықмеханикалық қасиеттері

Құралдарды өндіруде қолданылатын жаңа техникалар мен технологиялардың шешімдерін табу, мысалы, көлік немесе әуе техникасы трибологиялық механикалық, және жоғары температуралық құралдың қасиеттерін жақсартуды қамтамасыз ету міндеттеріне сәйкес келетін жаңа көпсалалы материалдарды әзірлеуді талап етеді. Сол үшін жабындарды қалыптастыру процесін яғни фазалық ауысудың алғашқы кезеңі мен аморфты кластерлердің өсуінің нәтижесінде олардың кристалл аралық фазаға біріктірілуі сияқты кезеңдермен қарастыруға болады [16].

Көпқұрылымды және көпқабатты жабындар негізіндегі қатты және аса қатты құрылымдарды тұндырудың алғашқы нәтижелері мен қалыптасу механизімдерінің сипаттамасы 1980 жылдардың ортасында пайда болған. Сондықтан да бүгінгі таңда көпқабатты жабындарды одан әрі жетілдіру бойынша бірқатар теориялық және эксперименттік зерттеулер жүргізілуде. Қазіргі кезде құралдың жанасатын беткі қабатын яғни, түсірілген артық жүктемелерден қорғау үшін бу фазаларын (PVD) физикалық жолмен тұндыру әдісі арқылы қатты қорғаныс жабындарын алу қызығушылық тудырады. Сонымен, беттің модификациясы құрал мен бұйымның қызмет ету мерзімін арттыру үшін ең тиімді және экономикалық тұрақты түрдегі шешімдердің бірі болып табылады [17,18]. Бұл жағдайға қатты жабынды қолдану арқылы оңай қол жеткізуге болады. Тұндыру әдістері ретінде бу фазасын химиялық жолмен тұндыру, (CVD) [19], атом қабатын тұндыру (ALD) [20], бу фазасын физикалық жолмен тұндыру PVD [21], гибридті әдістері [22] мен әртүрлі тұндыру әдістері зерттеушілерге нақты қажеттіліктеріне сәйкес келетін үрдістерді таңдауға мүмкіндік береді.

Жабындарды вакуумды-доғалы тұндыру әдісі мен ионды тұндыру әдісі төсеніштегі ауытқу потенциалын өзгерту кезінде қалып қойған иондардың энергиясын кең ауқымда басқаруға мүмкіндік береді. Нанокристалды қабықшалардың белгілі бір қасиеттері – негізгі түйіршіктердің өлшемі мен олардың кристаллографиялық бағыты болып табылады. Ионмен атқылаудың нәтижесі кристалл өлшемінің азайғандығынан және түйіршік аумағының нығыздалуы мен радиациялық ақаулардың пайда болуынан көрінеді. Бұл жолмен алынған жабынның қасиеттерінде өзгерістердің көп болатыны белгілі [23, 24].

Қаттылықты арттырудың жалпы механизімдері былай бөлінеді: өсу кезінде жабында пайда болған сығылатын макрокернеулері, ақаулардан туындаған иілгіш деформация, материалдардың наноқұрылымы, қатты ерітіндінің, іргелес түйіршіктердің атомдары арасындағы байланыстырушы күштердің пайда болуы [25]. Наноқұрылымды көпқабатты жабындардың мөлшерден тыс қаттылығы қабаттар мен түйіршік арасындағы жоғары үйлесілімділікті қажет етеді, сол үшін қабаттардың геометриясы, қалыңдығы мен орналасу тәртібіне үлкен әсерін тигізеді [26].

Наноқұрылымды жабындарды қалыптастырудағы ғылыми зерттеулер нәтижесіне сүйене отырып, оңайлатылған үлгіні алу жеке қабатының оңтайлы қалыңдығы мен бірфазалы материалдардың бірнеше қабаттарының ауыспалы түрде орналасуымен ұсынылуы мүмкін. Бұл туралы зерттеулер келесі бір ғалымның еңбегінде [27] фазааралық шекаралардың көлеміне байланысты, бұрын алынған қатты және аса қатты көпқабатты жабындардың құрылымдық қасиеттерін негізге ала отырып, қарастырылған. Айта кететін болсақ, мұндай жабындардың оңтайлы қорғаныш қасиеттеріне фазааралық шекаралардың белгілі бір көлемінің мәндерінде қол жеткізуге болады.

Бүгінгі таңда құрал-бұйымдарының тиімділігін арттырудың маңызды бағыттарының бірі ауыспалы және отқа төзімді нитридтердің жабындарын алу болып табылады. Автордың [28] жұмысында қатты жабынның байланыс түрлеріне қарай жіктелуі көрсетілген. Өтпелі металдардың нитридтері, карбидтері мен қышқылды нитридтері (әсіресе, периодтық жүйенің IV, V, VI топтағы элменттері) бұл материалдар тозуға төзімді келетін жабындарды алуға қолайлы. Көпқабатты құрылымның градиенттік жағдайы адгезияны арттыру, тозуға және коррозияға беріктігін арттыру мен әртүрлі функцияларды орындауға мүмкіндік береді. Әртүрлі физикалық және механикалық қасиеттері бар нанометрлік өлшемдегі қабаттардың алма-кезек алмасып орналасуы, ішкі кернеулердің шоғырлануы, жарықтардың таралуы мен осы құрылымның сыну қаттылығының жоғарылауы сияқты жағдайлар көпқабатты құрылымның қасиеттерін айтарлықтай өзгертуге мүмкіндік береді [29].

Келесі бір зерттеу жұмысынан Сr және Zr сияқты өтпелі металл нитридті жабындардың механикалық қасиеттері, коррозияға төзімділігі, тотығуға және тозуға қарсы қасиеттері жоғары болғандықтан қорғаныш жабын ретінде

кеңінен қолданылатынын көреміз [30]. Атап айтатын болсақ, CrN және ZrN жабындарының қасиеттерін жақсарту үшін ауыспалы жұмсақ және қатты фазалардан тұратын көпқабатты жабындар сәтті дамып отырды, сонымен бірге коррозияға төзімді жабын алуға мүмкіндік туғызды [31, 32]. Баламалы түрде металды және сол металдың нитридті қабатын біріктіретін көпқабатты жүйелер, мысалы, Cr/CrN, Zr/ZrN және Ti/TiN жабындары зерттелді және оларды монолитті жабындармен салыстырғанда қаттылығы, қажуға беріктігі мен тозуға төзімділігі, сонымен бірге коррозияға төзімділігі жоғарылап, жабын қасиеті айтарлықтай жақсарды [33, 34].

Соңғы уақытта жоғарғы функционалды механикалық қасиеттері бар наноқұрылымды материалдарды дайындауға көп көңіл бөлінуде. Алынған наноқұрылымды көпқабатты жүйелерді әртүрлі практикада қолдану тиімді. ZrN-CrN жүйесі наноқалыңдықтағы ауыспалы қабаттар негізінде көпқабатты құрылымда ZrN қаттылық пен радиациялық төзімділіктің жоғары қасиеттерін, ал CrN тотығуға мен тозуға төзімділіктің жақсы қасиеттерін біріктіре алады [35].

Бұл шолу аясында үйкеліс механизімі бар көпсалалы бейімделгіш жабындар қатарын атап өткен жөн [36, 37]. Бейімделгіш жабындардың ерекшелігі – олардың қасиеттерінің, ең бірінші, жұмыс жағдайларына байланысты үйкеліс коэффициентінің мәнін өзгерту мүмкіндігі. Бейімделгіш жабындардың механикалық және трибологиялық қасиеттерін көпқабатты наноқұрылымды CrN/ZrN жабынының мысалында қарастырылған. Жабынның гетероқұрылымдық конфигурациясы мен түзілетін қабат қалыңдығының микроқұрылымға және трибологиялық қасиеттеріне әсер ету басымдығын қарастырды [38]. Көпқабатты CrN/ZrN жабыны тұрақты магнетронды бүрку әдісі арқылы алынған бір қабатты CrN және ZrN нитридті жабындарының үлгілері дайындалған. Негізгі қысым 5 × 10⁻⁴ Па деңгейінде сақталды, жалпы жұмыстың қысымы $1,5 \times 10^{-1}$ Па құрады. CrN/ZrN көпқабатты жабынның мерзімді құрылымы Cr мен Zr нысандарын 60 минут бойы кезекпен бүрку арқылы алынды. Бұл кезде жабын мен төсеніш арасында өтпелі, яғни жабысқақ қабаттың болмауы маңызды. Төсеніштің беті мен қабаттардың ең үстіндегі беті CrN қабатымен тұндырылды.

Жабынға зерттеу жұмыстарын жүргізе келе, көпқабатты CrN/ZrN жабынында ішкі кернеудің шекті деңгейі бар, бұл жағдай ішкі кернеуді азайтуға бейім және (111) шыңының бағытына сәйкес келетін қарқынды рефлекстерден байқалған [39]. Қосқабат қалыңдығының төмендеуі CrN рефлекстерінің төмен бұрыштарға қарай тұрақты ығысуына әкеледі. Қосқабат қалыңдығын 35 нм-ге дейін төмендету кезінде дифракцияның максимумы ZrN (111) өзгеріссіз қалады, сол себепті жоғарғы дифракциялық бұрышқа қарай ығысу орын алады. Жабынның қалыңдығы 11,7 нм болған кезде, CrN (111) мен ZrN қабаттарының (111) шағылысуымен үйлеседі. Осы нәтижелер шамадан тыс құрылымның пайда болуын көрсетуі мүмкін.

Материалдардың керемет трибологиялық қасиеттері негізінен олардың жоғары қаттылығымен, сыну беріктігінің тұтқырлығы және беттің тегістігімен

байланысты. Осы аспектіде қабатты бірфазалы, бірқабатты жалғыз материалдармен микроқұрылымды салыстырғанда жабындар көлемді трибологиялық сипаттамалардың жақсарғанын көрсетеді. Бірақ, бұл жабындар әртүрлі энергиялы техникалық өндірісте кескіш құралдарды дайындауға келмейді [40]. Жабындардың тозуға төзімділігі мен жоғарғы үйкеліс салдарынан болатын химиялық және механикалық зақымдар салдарынан нашарлайды.

Галымның еңбегінде [41] көпқабатты ZrN/CrN жабындарының тозуға төзімділігінің модуляция кезеңіне тәуелділігі бойынша салыстырулар жүргізілді. Үйкелісті тудыру үшін Si₃N₄ керамикалық шар қолданған. Жабынды тұндыру үшін тұрақты ток көзіндегі магнетронды бүрку әдісін қолданып, ал төсеніш қызметін кремний пластиналары атқарған. Тозуды өлшеу 2 Н жүктемемен «шарик-диск» сызбасы бойынша жүргізілген, ал сырғанау жылдамдығы – 1000 айн/мин құраған. Әртүрлі модуляция кезеңдерімен алынған үлгілердің үйкеліс коэффициенттері мен тозудың өзгерісімен алынған тәжірибелік мәліметтерден 1,5 нм модуляция кезеңімен алынған көпқабатты жабынның тозу коэффициенті 0,386 × 10⁻⁵ мм³/Нм мәніне дейін жеткенін көреміз.

Алынған ZrN/CrN жабынының адгезиялық беріктігіне скретч-тест көмегімен талдау жүргізілген [42]. Индентордың үздіксіз жаншуы арқылы жабынның бетіне түсірілген сызатты зерттеу негізге алынған. Жаншу тереңдігі жалпы жабынның 10-15% құрады (800 нм –1 мкм). ZrN және CrN жабынды мононитридті жабындармен салыстыру жүргізілді. Жабынның бірлескен бұзылуымен жарықтардың алғашқы пайда болуы 50 мН жүктемелерде тіркелген. Адгезиялық бүліну белгілері 85 мН-нан асатын жүктемелерге дейін байқалмаған. Адгезиялық бүлінудің шекті жүктемесі 100 мН құраған.

Жұмыстағы [43] CrN/ZrN жабыны реактивті магентронды бүрку әдісімен кремнийлі пластина төсенішіне $\Lambda = 11,7$ - 66,7 нм модуляция кезеңімен 1,9-2,1 мкм қалыңдықта, $P_N = 5 \times 10^{-44}$ Па қысымыда, U_S =-60 В кернеуде алынған. Көпқабатты CrN/ZrN жабынның трибологиялық қасиеттеріне коскабат модуляция кезеңінің Л әсерін зерттеу қарастырылады. Трибологиялық зерттеулер үшін CrN/ZrN көпқабатты жабынның екі үлгісі дайындалған (Л = 66,7 нм және $\Lambda = 11,7$ нм) (1(а), (б)-сурет). Үйкеліс коэффициентін өлшеу урдісін шартты түрде бастапқы және стационарлық режимдегі деп екі кезеңге бөлуге болады. Бастапқы кезеңге үйкеліс коэффициенттерінің мәндерінің күрт артуы жабынның жоғарғы бетінде пайда болған қышқыл қабаттарының эсерінен және байланыс кернеулерінің өзгеруінен туындауы мүмкін. Үйкеліс коэффициенті және үйкелген материалдың көлемі модуляция кезеңі азайғанда артып отырған. Көпқабатты CrN/ZrN (Л = 66,7 нм) жүйесі үшін үйкеліс коэффициенті 0,32 және үйкелген материалдың көлемі 1×10^{-7} мм³/м мәніне, ал, CrN/ZrN ($\Lambda = 11,7$ нм) үшін үйкеліс пен тозу коэффициенті 5,4 × 10⁻⁶ мм³/м және 5.5×10^{-7} мм³/м мәніне ие болған.

Жабындардың морфологиясын трибологиялық сынақтардан өткізгеннен кейін толықтай талдау үшін үлгілердің бетінің 3D үлгісі жасалған (1 (в), (г)-

сурет). Бұл үлгіде тозу жолдарының ортасында ойықтың пайда болғаны байқалған. Құрғақ үйкеліс кезінде пайда болатын жоғарғы температура жабынның бетіне үйкеліс бөлшектерін нығыздауға және қышқылдардың пайда болуына алып келген, бұл үйкеліс коэффиценттерінің мәніне әсер еткен.



а), б) $\Lambda = 66,7$ нм; в), г) $\Lambda = 11,7$ нм

Сурет 1 – Трибологиялық тестен кейінгі CrN/ZrN көпқабатты жабынының беттік микросуреті мен 3D бейнесі [43]

Суретте тозу жолының кеңдігі мен үйкелудің біркелкілігі мен когезивті сипатын көруге болады. Ғалымдардың пікірінше, қатты тозу бұл жабынның тиімді тосқауылдық қасиеттерін көрсетеді, яғни пластикалық деформация немесе шағын жарықшақтардың пайда болуынан туындаған қиындықтардың кесу құралының істен шығуына ұзақ уақыт бойы жол бермегенін көреміз.

Ғалымның [44] ғалымның еңбегінде ZrN/CrN жабынын жоғары жиілікті магентронды бүрку көмегімен алған. AISI 420 болат төсеніште алынған Λ=100-1000 аралықта, $T_{s} = 250$ жабынның модуляция кезеңі HM °C температура кезінде, $U_S = -60$ В кернеу бере отырып алынған. Атомды-күштік микроскоптың көмегімен алынған жабындардың беттік қабатының көрінісі бойынша жүргізілген. зерттеулер Коррозия бөлме сынақтары температурасында NaCl-нің 3,5 % ерітіндісінде жүргізіледі. Үлгілердің электрод хлоридіне потенциалдары **(E)** куміс қатысты өлшенген. Электродтардың жұмыс беті 1 см² құраған, өлшемдері 250 мВ потенциалының аясында жүзеге асырылған. Көмекші электрод ретінде платина төсеніші алынған. Импеданс өлшеу потенциалы 250 мВ аймақта жүргізіледі. Беткі

қабатының көрінісі қосқабаттың қалыңдығына байланысты жабын бетіндегі бұдырлардың орташа мәні 1,9 нм-ден 4,4-ге дейін түрленетіндігін көреміз (2 (а), (б)-суретте). Бет пішінінің біртекті болмауын беткі қабатында макроақаулардың болуымен, сондай-ақ атмосферада азоттың жеңіл атомдарының реактивті тозаңдану ерекшелігімен түсіндіруге болады. Зерттеулер нәтижесі 1,9 нм ең төменгі бұдырлықты қосқабат қалыңдығы 100 нм болатын жабын, ал 39 нм түйіршіктің ең аз мөлшерін қалыңдығы 375 нм болатын жабын иемденетінін көрсетті.



а) 3 мкм

б) 375 нм

Сурет 2 – ZrN/CrN жабынының атомды-күштік микроскоптың көмегімен алынған беткі аумағының кескіні [44]

Кедергіні анықтау үшін катодты және анодты бағыттарда поляризациялау жолымен коррозия потенциалына жақын вольт-амперлік өлшемдер алынған. Электрохимиялық параметрлерді талдау жабындардың модуляциялау кезеңінің коррозияға төзімділігінің тигізетін әсерін көрсетеді [45-47]. Қабықша беттерінің бейнесін сипаттайтын болсақ, яғни, қабаттар қалыңдығын 100-200 нм-ге дейін азайтқанның өзінде коррозияның қабықша бетіне аса қатты әсерін тигізбеген. жабындар коррозиялық тозуға ұшырағанмен, оларда айтарлықтай Бул өзгерістер байқалмаған, Осылайша, ZrN/CrN қабықшаларының коррозияға төзімділік қасиетін талдау негізінде 3,5 % NaCl ерітіндісінде жабындардың коррозиялық сипаттамалары және олардың көпқабатты құрылымындағы қабаттар нанометрлік өлшемімен қалыңдығының өзара байланысы қарастырылған.

Келесі жұмыста [48] Zr/CrN жүйесіндегі қабаттардың модуляциялық қатынасы құрылымына, трибологиялық қасиеттеріне жабынның және коррозияға төзімділігіне әсері қарастырылған. Zr/CrN қосылысын алу үшін әдісі қолданылған. Жабын үшін қабаттар катодты-доғалы тұндыру модуляциясының қатынасы кезінде қосқабат қалыңдығы жуық шамамен 160-370 нм аралығында алынған. Бұл көпқабатты жүйенің электрохимиялық күйі бөлме температурасында потенциалды-динамикалық әдіспен зерттелген. Төмендегі 3-суреттен Zr/CrN жабындысының поляризациялық қисықтары,

сонымен қатар өңделмеген 316L төсеніші көрсетілген. Поляризациялық қисықтар негізіндегі коррозия потенциалы (Е_{корр}) мен коррозиялық ток тығыздығының (і_{корр}) мәні алынған.



Сурет 3 – ZrN/CrN жабын сериясы мен болаттан жасалған төсеніштің потенциалды-динамикалық поляризациясының қисықтары [48]

Өңделмеген төсенішпен салыстырғанда NM (1-4) үлгілері Е_{корр} жоғарғы мәндерін және і_{корр} төменгі мәндерін көрсетеді, бұдан жабындардың коррозияға төзімділігін көреміз.

Әдетте, электрохимиялық қасиеті бойынша неғұрлым жоғарғы қатардан көрінуінің арқасында, цирконий және баяу балқитын металдардың кеңейтілген тобының басқа да элементтерінің негізінде құралған нитридті жабындар химиялық әсерлерлесулердің болуына қатысты инертті болып келеді [49]. Көпқабатты жабындардың артықшылығы электролиттердің төсенішке тараулына кедергі келтіретін қабаттардың интерфейстердің болатындығынан көрінеді [50, 51]. Жұмыстың авторлары NM1 үлгісінде гальваникалық коррозияның белсенді процесіне әкелетін көп тамшы үлесінің есебінен бетінің бұдырлығы жоғары деп мәлімдейді. Сонымен қатар, қабаттар арасындағы бөлім шекаралары жабында жарықшақтардың пайда болуына жол бермейді. CrN қабаттарының қалыңдығын арттыру қабаттар арасындағы гальваникалық ұяшықтарды азайтуға ғана емес, сонымен бірге зарядтың тасымалдануын қиындата отырып, ZrN/CrN көпқабатты жабындарының коррозияға төзімділігін арттырады. Көпқабатты жүйелер үшін қабаттарды бөлу шектерінің көбеюі коррозияға төзімділіктің артуына алып келеді, алайда бұл жағдайда NM1 жабыны бөлім шектерінің ең көп сан мәніне ие болғанымен, коррозияға төзімділігі төмен болады.

Әртүрлі ғалымдардың заманауи жарияланымдарынан 2,3-300 нм диапазонында қосқабат қалыңдығы бар наноқұрылымды ZrN/CrN жабынын

тұндырудың физикалық әдістерін қолдана отырып зерттеген жұмыстарының нәтижелерін қарастырамыз. Ұсынылған нәтижелерден жабынның қаттылығын, серпімділік модуліне және физикалық-механикалық пен трибологиялық қасиеттеріне ең бірінші жабынды тұндыру шарттарының, сонымен қатар көптеген өзгеде факторлардың тигізетін әсерін байқаймыз (1-кесте) [52].

Зерттеу	Өндіру әдісі	Тұндыру	Қасие	ттері
жыл		параметрлері	триболоиялық	механикалық
МК.	Теңгерімсіз	Төсеніш AISI H13	Тозу факторы	H= 28,1-31,8
Kim et	магнетронды	болат	0,74×10 ⁻⁶	ГПа
al.,	бүрку	Л=2,1-7,1 нм	мм ³ /Нм	E=290-321
2008		$P_{\rm N} = 3.3 \times 10^{-3} {\rm Topp}$		ГПа
		$U_{s} = -100 B$		$H^{3}/E^{2}= 0,19-$
		$T_{s} = 150 \text{ °C}$		0,31 ГПа
		Түйіршік өлшемі		
		6,2-9,4 нм		
Z.G.	Реактивті	Кремнийлі пластина	Үйкеліс	Н=29 ГПа
Zhang	магнетронды	төсеніші және AISI	коэффициенті	Е=256 ГПа
et al.,	бүрку	М2 болат	0,32-054	
2009		Λ=11,7-66,7 нм	Фактор износа	
		µ=1,9-2,1 мкм	5,5×10 ⁻⁷	
		$P_{N} = 5 \times 10^{-4} \Pi a$	мм ³ /Нм	
		U_{s} = -60 B		
		Қабаттар саны 30-		
		180		
J	Вакуумдық-	Кремнийлі пластина	Үйкеліс	Н=25,2 ГПа
W.Leee	доғалық	төсеніші және ТіС	коэффициенті	Е=282 ГПа
tal.,	тұндыру	Л=5-30 нм	0,17-0,05	$H^{3}/E^{2}=$ 0,3
2011		µ=511-677 мкм	Тозу факторы	ГПа
		I=70 A	3,62×10 ⁻⁷ –	
		P _N =8.6×10 ⁻¹ Topp	4,26×10 ⁻⁴	
		U_{s} = -100 B	мм ³ /Нм	
		$T_{s} = 150 \ ^{\circ}C$	Соққы	
		Түйіршік өлшемі	тұтқырлығы К	
		2,9-4,69 нм	= 1,88-2,15	
			$M\Pi a \times M^{1/2}$	

Кесте 1 – ZrN/CrN жабындарын алу шарттары, сипаттамалары мен қасиеттері [52]

1-ші кестенің жалғасы

Зерттеу	Өндіру әдісі	Тұндыру	Қасиеттер	інің мәні
жыл		параметрлері	триболоиялық	механикалық
J	Вакуумдық-	Кремнийлі пластина	Үйкеліс	Н=28 ГПа
W.Lee	доғалық	төсеніші және ТіС	коэффициенті	Е=267 ГПа
et al.,	тұндыру	Λ=16 нм	0,41-0,45	$H^{3}/E^{2}=$ 0,11
2013		µ=565-577 мкм	Тозу факторы	ГПа
		I=70 A	3,62×10 ⁻⁷ –	
		P _N =8,6×10 ⁻¹ Topp	4,26×10 ⁻⁴	
		U_{s} = -100 B	мм ³ /Нм	
		$T_{s} = 150 \text{ °C}$	Соққы	
			К=1,85-2,01	
			$M\Pi a \times M^{1/2}$	
O.V.	Вакуумдық-	Төсеніш AISI 321	-	2795-
Maksak	доғалық	болат		4685HV0,025
ova et.	тұндыру	Л=359-140 нм		
al.,		µ=11,1-15,3 мкм		
2018		$P_N = 0,08-0,43\Pi a$		
		$U_s = -70150 B$		
		$T_{s} = 250 \text{ °C}$		
O.V.	Вакуумдық-	Төсеніш AISI 321	-	H= 22,3-24,6
Maksak	доғалық	болат		ГПа
ova et.	тұндыру	Л=90-732 нм		E=295-318
al.,		µ=16 мкм		ГПа
2019		$P_N = 0,16-0,2 \Pi a$		
		$U_{s} = -150 B$		
		$T_{s} = 250 \ ^{\circ}C$		

Келесі зерттелген жұмыстарды қарастыратын болсақ, яғни көпқабатты CrN/ZrN жабындарының құрылымы мен фазалық құрамына жасалған рентгендік талдаулар нәтижесі көптеген ғалымдардың еңбектерінде ұқсас болып келеді. Жұмыстағы CrN/ZrN жабыны реактивті магентронды бүрку кремнийлі пластина төсенішіне $\Lambda = 11,7 - 66,7$ нм модуляция әдісімен кезеңімен 1,9-2,1 мкм қалыңдықта, $P_N = 5 \times 10^{-4}$ Па қысымы кезінде, кернеуі U_S = -60 В алынған. Әртүрлі модуляция кезеңдері бар көпқабатты CrN/ZrN улгілерінің, сондай-ақ жалғыз қабатты ZrN мен CrN жабындыларының рентгендік дифракциялық үлгісін қарастырамыз. Алынған нәтижелерге сүйене отырып, көретініміз B1 құрылымы бар CrN жабыны үшін (200) жазықтығы қолайлы, ал (111) дифракциялық шыңдар сәйкесінше орташа және әлсіз қарқындылыққа ие болған. ZrN жабындары басым бағыттағы (111) және өте элсіз (222) шыңдарын қамтиды. CrN/ZrN көпқабатты қабықша құрылымының рентгендік дифракциясының нәтижесі (111) шыңының басым бағытының қалыптасуын көрсеткен. Берілген 1-ші кестеде әр түрлі ғалымдардың ZrN/CrN жабындарын ала отырып, жабынның механикалық, трибологиялық қасиеттеріне жүргізген зерттеулері берілген [53-57].

CrN/ZrN жабындарының біртектілігінің жоғарылығы мен бағаналық құрылымына тоқталамыз. Жабын төсеніштің беті барлық талаптарға сай жабылған. Жабынның құрылымы тығыз орналасқан, ал жабынды мен төсеніштің арасындағы бөліну шекарасы айқын көрсетілген, бұл жабын мен төсеніштің адгезиясының жоғарылауына әсер етуі мүмкін. Көпқабатты композиттердегі қабат құрылымы бірнеше миллиметр бойы ажырамай сақталуы мүмкін, бұл олардың өте жұқа қалыңдығынан (бірнеше нанометрге) әлде қайда жоғары екенін көрсетеді [58-59].

Вакуумды-доғалы бүрку әдісімен алынған жабындарда әртүрлі фазалық және құрылымдық ақаулары болуы мүмкін. Мұндай жабындар үшін түйіршіктің құрылымы өтпелі қабаттан жабынның бетіне тік немесе белгілі бір бұрышпен бағытталған бағаналы кристалдармен алынған [60].

Қосымша [61] зерттеулерге сәйкес, Сr₂N фазасының пайда болуына реакциялық N₂ + NH₃ газ қоспасы себепші болуы мүмкін. Реакция газының ағын жылдамдығы жабындардың құрылымына да әсер етеді. Бұл жағдайда камерадағы жұмыс қысымы шамамен 0,28 Па құрайды. Бұл жабынның дифракциялық спектрлерінің аумағы 4-суретте көрсетілген. Негізгі Cr₂N – фазасының пайда болуы мен болмауын анықтайтын негізгі параметр реактивті газдың парциал қысымы ғана емес, яғни берілетін ығысу потенциалының шамасымен анықталатын энергия үлесі және жұмыс газы деп қорытынды жасауға болады. Қарастырылған нәтижелерді ескере отырып, қабықша құрылымы мен кинетикасының түзілуі оларды қалыптастыру кезіндегі технологиялық параметрлерге аса қатты тәуелді екенін атап өткен жөн.

Бұл ретте, бөлім шекараларының өсу процесіне көп әсер ететін микроскопиялық механизмдер толығымен анықталмаған. Сонымен қатар, созу жоғарылауымен қаттылық төмендейді. кернеуінің тез Созу кернеуі жарықшақтың өсуіне ықпал етеді. Қаттылықтың қалыптан тыс ұлғаюы модуліндегі айырмашылық (ақау қабаттардың ығысу сызықтарының энергиясы), көптеген қабаттардағы ақауды ығыстыру үшін жеткілікті жұқа қабат қалыңдығы, сонымен бірге қабаттардың өзара жоғары үйлесімділігі сияқты бірнеше көрсеткіштерден туындайды. Сол себепті, бұл зерттеулерде алынған қабаттар қалыңдығын ары қарай арттыру когерентті шекаралардың бұзылуына және аморфты аймақтардың туындауына әкеледі, яғни бұл жағдай қаттылықты төмендетеді.

Көп ұзамай қабаттардың қалыңдығының және кристаллиттердің мөлшерінің (бірнеше нанометрге дейін) төмендеуі жабын қасиеттерінің айтарлықтай өзгеруіне әкелетіні белгілі болды. Сондықтан, қабаттардың құрамынан басқа, бөлу шекараларында пайда болған химиялық байланыстар өте маңызды рөл атқарады.

21



Сурет 4 – CrN/ZrN көпқабатты жабынының дифракциялық спектрлерінің аумағы, қабаттар қалыңдығы [61]

Қабықшадағы шағылысу қарқындылығына сүйене отырып, вакуумдыдоғалы әдіспен алынған жабындарға тән шектен тыс ішкі кернеулердің баржоғын бақылауға болады [62].

Қабаттар қалыңдығы азайған сайын төменгі бұрыштарға қарай CrN шағылысуының тұрақты ығысуы орын алады. Қосқабат қалыңдығы 35 нм-ге дейін азайғанмен ZrN жабынының дифракциялық макимумы өзгеріссіз қалады. Модуляция кезеңінің ары қарай төмендеуінен шыңның айтарлықтай кеңеюі және оның дифракцияның жоғарғы бұрышына қарай ығысуы байқалған. Ығысудың байқалуы түйіршік мөлшерінің азаюымен және оның кристалдану дәрежесімен байланысты болуы мүмкін. Қосқабат қалыңдығы 11,7 нм-ге жеткенде рентгендік талдау (111) шағылысуы бар хром нитридінің фазасының өсуін көрсеткен, яғни қосқабат қалыңдығы азайған сайын көпқабатты құрылымды торлардың біркелкі параметрімен «жоғарғы тор» құрылымына ауысады. Бұл рентгенограммада бір шыңның байқалуынан көрінеді. Цирконий нитридінің d_{111} және хром нитридінің жазықтығының арасындағы шыңға d =сәйкес келеді. Осыған ұқсас жағдайлар 2.45 Å бұрында көпқабатты құрылымдарда байқалған және ультра жұқа қабаттары бар көпқабатты қабықшаларды қолдану өте тиімді болып келеді [63].

Ауыспалы металл нитридтеріне негізделген көпқабатты наноөлшемді жабындар кем дегенде екі фазаның және көптеген фазалық шекаралардың пайда болуына байланысты жақсы физикалық-механикалық және триболоигялық қасиеттерге ие, бұл қасиеттер жабын материалындағы туындаған ақауларды және жабын материалының бұзылуға төзімділігін азайтады. Екінші жағынан, бір фазаның нанокристалды түйіршіктері бар нанокомпазитті жабындар, екінші фаза осы түйіршіктерді аморфты қабатымен ораған кезде қарастырылады, яғни бұл жоғары температурадағы коррозияға төзімділікті арттырады. Сонымен бірге аморфты қабат ақауды тудыруға кедергі

22

келтіре отырып, жабынды неғұрлым иілгіш ете отырып, бұзылуына жол бермейді. Нитридті жүйелерді Сr, Zr негізінде қолдану материалтанудың перспективалық бағыты болып саналады. Қазірдің өзінде бұл элементтерді негізгі элемент ретінде пайдалану керемет механикалық қасиеттері бар және ең коррозиялық трибологиялық сипаттамалары бар жабынды алуға жол ашады [64].

Әдебиеттерге шолудан көретініміз, көпқабатты наноқұрылымды жабындарды алудың кең тараған әдісі вакуумды-доғалы тұндыру әдісі болып табылды. Сонымен бірге, көп жағдайда ZrN/CrN жабынын ғана қолдана Сондықтан, отырып, зерттеулер жасалған. металл/керамика және керамика/керамикалық қабықшалардың ерекше артықшылықтарын ескере отырып, яғни, «қатты» және «жұмсақ» ZrN/CrN/Zr/Cr көпқабатты қабықшалы жабындарды кезектесіп орналастыру арқылы зерттеулер жүргізу керек деп шештік.

1.2 Кремний және аргон иондарымен имплантталған нанокомпозитті нитридті жабындар

Наноқұрылымды қабықшаларды алудың негізгі талаптарының бірі – түйіршіктің мөлшері мен олардың тұндыру кезінде ионды атқылаумен қамтамасыз етілетін кристаллографиялық бағыты болып табылады. Иондық атқылаудың тиімділігін алынған жабынның қасиеттерінің өзгерісінен, яғни, кристалиттер мөлшерінің төмендеуінен, сығу кернеулерінің азаюуынан, түйіршіктер шекараларының нығыздалуы мен радиациялық ақауларды оқшаулауынан көруге болады. Осы жағдайда жабынды өсіру кезіндегі кристалиттердің мөлшерін бақылаудың онтайлы әдісі наноөлшемді кабаттармен көпқабатты құрылымды қалыптастыру болып табылады. Жабынның бұл құрылымы әртүрлі қалыңдықта алынған жұқа қабықшаларды уздіксіз тұндыру арқылы қамтамасыз етіледі [65].

Нанокомпозиттік жабындарды ионды импланттау әдісімен зеріттеген ғылыми жұмыстарды қарастырамыз. Қазіргі кезде қорғаныш жабындарын сапалы түрде алу үшін көптеген зерттеу жұмыстары жүргізілген. Сол тәсілдердің бірі нитридтер негізіндегі қабықшалы қоспаларды дайындап шығару, яғни, жалғыз қабатты және көпқабатты жабын беттерінің иілгіштігін арттыруды қамтамасыз ету керек. Металл нитриді мен аморфты бөлшектер арасындағы концентрацияның белгілі бір мөлшерінде нанокомпозиттің қажетті күйіне қолжеткізуге болады. Алайда, аморфты фазаның қосылуы материалдың иілгіштік деформацияға қарсы тұру қабілетін күрт төмендетеді. Сондықтан, қазіргі кезде механикалық тұрақтылықты сақтай отырып, нанокомпозиттік құрылымы мен өзін-өзі майлау құрылымын құрудың жаңа әдістері қажет [66, 67].

Демек, құралдың механикалық тозуға тұрақтылықтылығын арттыру үшін, жабынды наноқұрылымдық күйге ауыстыру, сонымен бірге наноөлшемді архитектурасы бар көпқабатты құрылымдарды қалыптастыру қажет [68]. Вакуумды-доғалы технологияны дамытудың негізгі қадамы жабынды төсенішке ионды импланттауды қолдана отырып жабынды тұндыру. Ионды импланттау – әдісі материалдың беткі қабатын модификациялау үшін қолданылады. Қазіргі таңда ионды импланттау интегралды сызбаларды және өзгеде бірыңғай жартылай өткізгіш құрылғылары мен аспаптарын жасау технологиясындағы маңызды қадам болып табылады Ионды импланттау әдісінің басты ерекшеліктері үлгінің өлшемін, көлемін, орналасу жағдайын сақтай отыра, адгезияға қатысты мәселелерді тудырмайды [69].

Төсеніштің ығысу кернеуі мен жұмыс қысымы иондардың кинетикалық энергиясына әсер етуші, өте маңызды тұндыру параметрі болып табылады. Иондардың кинетикалық энергиясы жұмыс қысымы мен басқа тұндыру параметрлері өзгермеген жағдайда төсеніштің ығысу кернеуіне пропорционал екендігі байқалады. Шашыратылған иондар қабықша бетіне түскенде, атқылаушы иондар бірнеше бос орын тудырады. Өзара әрекеттесетін иондардың кинетикалық энергиясы жоғарылайды және қабықшадағы қуыстар мен бос орындардың толтырылуына ықпал етеді, төсеніштегі ығысу потенциалы артады. Осылайша, соңғы атқылаушы иондардың алған бос өзара шашыраған иондармен толтырылады, орындары жаңадан бұл қабықшаның тығыздалуына әкеледі. Қайта келген иондарды шашырату төсеніштегі ығысу кернеуінің артуымен де күшейе түседі. Сонымен бірге, орын ауыстыру потенциалының негізгі үлесін атомдардың қозғалғыштығының бір мезгілде жоғарылауын анықтауға болады, оған нысанның құрамы мен тұндыру параметрлері де әсер етуі мүмкін [70]. Атомдардың қозғалғыштығы қалдық энергиямен, сонымен бірге жабындағы температурамен және өсу табиғатымен байланысты. Сондықтан, қабықша кристалдарының тұтастығына әсер ететін төсеніш температурасы сияқты, өсу жағдайлары фазалық құрылым мен құрамды қалыптастыру процесінде маңызды орын алады. Осылайша, жабынның өсу құрылымы, әсіресе күрделі құрылымымен, потенциалдық өзгерісіне пропорционалды түрде өзгеріп қана қоймай, сонымен бірге жоғарыда ұсынылған параметрлерге қатты тәуелді деп айтуға болады, соның ішінде мысал ретінде тұндыру жылдамдығын айтамыз [71].

Кристалл бетіндегі атомдардың қозғалысы өсуден кейінгі қалдық энергиямен, сонымен бірге төсеніш температурасымен және өсу табиғатына байланысты болады. Сондықтан қабықша кристалдарының тұтастығына әсер ететін төсеніштің температурасына ұқсас, өсу табиғаты қабықшаның өсу үрдісінде мағызды рөл атқарады. Осылайша, жабынды өсіру құрылымы, әсіресе күрделі архитектурасы, потенциалдың өзгеруіне сәйкес ғана келіп қоймай, сонымен қатар өзгеде параметрлерге қатты тәуелді болып келеді. Жоғарыда көрсетілген мәліметтерді зерттеу мақсатында бірнеше ғалымның еңбектерін қарастырамыз.

Иондық атқылаудың тиімділігінен алынған жабындының қасиеттерінің өзгерісінен, яғни, кристалиттердің мөлшерінің төмендеуінен, сығу кернеулерінің азаюуынан, түйіршіктер шекараларының нығыздалуы мен радиациялық ақаулардың оқшаулауынан көруге болады. Бұл жағдайда жабынды өсіру кезіндегі кристалиттердің мөлшерін бақылаудың оңтайлы әдісі наноөлшемді қабаттармен көпқабатты құрылымды қалыптастыру болып табылады. Жабынның бұл құрылымы әртүрлі қалыңдықта алынған жұқа қабықшаларды үздіксіз тұндыру арқылы қамтамасыз етіледі [72].

Мұндай қорғаныс жабындарын алу әдісінің бірі – иондық импланттау, атап айтқанда Si импланттау, ол беткі қабатқа жақын p-ауысуларын қалыптастыру үшін интегралды сызбаларды өңдеудегі ең танымал әдістің бірі [14, б. 3]. Шекті кернеуді бақылау мен импланттаудың тереңдігінің дәлдігі қажетті қоспаның таралуы мен концентрациясына тиімді бейімделу болып табылады. Жақында нанометрлік қалыңдығының қабаттарында жаңа фазалар мен құрылымдар жасауға мүмкіндік беретін гетероқұрылымдардың конструкциясына иондық импланттау енгізілді.

Алайда, наноқабатты құрылымдардың алдағы иондармен өзара әрекеттесуі шектеулі, сондықтан жүріп жатқан физикалық процестер өзгеріп кетуі мүмкін. Лао және тағы бір ғалымның еңбегінде [73] қабаттардың барлық беттерінде энергияның әртүрлі болуынан бос кеңістіктер орын алуын байланысты ZrN/TaN жүйесінде нүктелік ақаудың ассиметриялық сипаты пайда болғанын анықтады. Бұл сәйкессіздік бір фазада кристалданудың сақталуына, ал екінші фазада қатты аморфизациялауға әкеледі. Талдау нәтижелерінен ZrN фазасы үлкен қабыршақтануға, аморфты фазаға қарағанда жабындардың араларының ажырап кетуі байқалады. Бұл жабынның сапасыздығынан немесе жабынның беткі қабатына қоспаның енуінен болуы мүмкін.

Алынған қатты жабынға аморфты Si бөлшектерiн қосқанда металдың бетiне түсiрiлетiн ауыр жүктемеге төзiмдiлiгi мен иiлгiштiгiн артырады, сонымен бiрге, жарықшақтардың туындауына жол бермейдi [74]. Автордың [75] еңбегiнде және өзгеде ғалымдар CrN жабындысына 6,7 ат.% Si қосқаннан соң, өлшемi 5-8 нм аралығындағы CrSiN композиттi жабын қаттылығы 31-ден 38 ГПа-ға дейiн артқан. Осындай әдiспен келесi бiр ғалымдар [76] үйкелiс коэффициентi төмен CrSiN/SiC гетереқұрылымының тозуға төзiмдiлiгiнiң жоғары екендiгiн байқаған, бiрақ ең жоғарғы қаттылық 19,1 ГПа-ды құраған. Жабынды түбегейлi жақсартудың бiр жолы, ауыспалы қабаттар арасында ионды ығысу, осы кездегi бұлыңғыр келген бөлiм шекаралары аралас қабаттар арасында күштi тепе-теңдiктi құрайтын ақаулар мен қайтымды иондар үшiн жұмыс iстейдi.

Бұл ғылыми жұмыста [77] 30-380 кэВ энергиялы гелий иондарымен байланысқан CrN қабықшасы зеріттелген, ол жоғарғы температурада да микроқұрылымдықты сақтаған. Бұл зерттеулер аясында иондардың төмен энергиясы қарастырылады. Бұл тәсіл ішінара аморфталған беткі қабаттарды бөлу шекарасындағы радиациалық-индукцияланған процестер түрінде зерттеуге мүмкіндік туғызады, сонымен бірге қабаттар арасындағы иондардың араласуын қамтамасыз ету үшін төсенішке белгілі бір дәрежеде зақым келтіруге жол береді. Соңында, бұл энергия барлық жабынның механикалық қасиеттерін нақты жоғалтпай, құрылған фазалардың өзін-өзі майлау және Si бөлшектерін енгізуді бақылауға жеткілікті. Бірінші қабаттағы наноөлшемді бақылауды MoS₂ және TiB₂ сияқты кремнийге бай бөлім шекаралары бар табақша майлағыштарын жасау үшін де қолдана алады [78]. Талданған наноқабаттар тозуға төзімділіктің жаңа деңгейлерін қамтамасыз ете алады. Осыған орай гетерогенді жүйенің жоғарғы шекараларында электрлі теріс элементтері бар кремний қосылыстарының фазаларының пайда болуы үлкен практикалық және ғылыми қызығушылық тудырады.

Келесі зерттеу жұмысында [79] көпқабатты металл (Cr/Zr)/ керамикалық (CrN, ZrN) жабындарының механикалық және трибологиялық қасиеттеріне қабаттар мен бөлім шекараларының әсерін жүйелі түрде зерттеген. Бөлім шекараларының саны бірдей көпқабатты жабындардың төрт жиынтығы, яғни, Cr/CrN, Cr/ZrN, Zr/CrN және Zr/ZrN жабыны көпдоғалы ионды тұндыру әдісімен зерттелген.

Сонымен бірге, наноқұрылымды жабындардың трибологиялық және микробтарға қарсы қасиеттерін жақсарту үшін металл қабаттары мен әртүрлі металл нитридтерінің, яғни Zr/CrN, Ag/CrN, Ag/ZrN, Cu/TiN сияқты жабындардың қабаттарын біріктіретін көпқабатты жабындар алынған [80]. Бір жағынан, қос қабаттың кезеңі мен модуляция коэффициенті әдетте көпқабатты жүйелердің сипаттамаларын анықтайтын негізгі параметрлер болып саналады.

Баламалы түрде металды және сол металдың нитридінің қабатын (Cr/CrN, Zr/ZrN және Ti/TiN) біріктіретін көпқабатты жүйелер талданды және жүргізгенде монолитті жабындармен салыстыру қатылықты, тозуды, коррозияға төзімділікті едәуір жақсартты [81]. Жабынды алу процесі камерада 3 × 10⁻⁴ Па дейінгі қысым сорылған кезде басталған. Ең бірінші -900 В, -1100 В, -1200 В ығысу кернеуінде, 2 минут ішінде Аг иондарымен атқылау жүргізілген, себебі төсеніш беттеріндегі жұқа оксид пен шаң-тозаңды тазалау қажет болды. Тұндыру кезінде бұрылмалы үстелдің айналу жылдамдығы 3 айн/мин болса, ал камерадағы температура 400 градусты ұстап тұрған. Ток күші 70 А цирконий нысана Zr және ZrN қабатын, ал ток күші 60 А құраған хром нысана Cr/CrN қабатын дайындауға қолданылған. Бірдей құрамды қабаттар бір параметрлермен алынған. Металл қабаттары (Zr мен Cr қабаттары) тазалығы жоғары ағын жылдамдығы 350 кубты құрайтын Аr газының атмосферасында тұндырылды. Zr/ZrN және Cr/CrN көпқабатты жабындары атмосфералық Ar плазмасына дейін баламалы реттеу арқылы алынған. плазмасынан N₂ Көпқабатты жабындар сәйкесінше аргон немесе азот атмосферасында хром және цирконий нысаналарынан баламалы іске қосу арқылы алынады. Жеке қабаттарды тұндыру үшін төсеніштің ығысу кернеуі де қолданылған.

Көпқабатты жабындардың кристалды құрылымы рентгендік дифракция көмегімен анықталған, ал морфология сканерлеуші электронды микроскоп пен трансмиссиялық электронды микроскоптың көмегімен бақыланған. Сонымен бірге, дайын жабындардың қаттылығын, беріктігін және трибологиялық қасиеттерін бағалау үшін наноиндентор, Виккерс инденторы, сызаттарды анықтаушы құрал және дисктегі шарикті трибометр қолданған.

Алынған нәтижелер әртүрлі құрылымдық қабаттары мен бөлім шекаралары бар көпқабатты жабындардың әртүрлі микроқұрылымдары мен

қасиеттері бар екендігін анық көрсеткен. Zr/CrN жабынының таңдаулы бағыты CrN (200) көрсеткен. Көлденең қимасы арқылы алынған нәтижеде цирконий қабаттарын хром қабаттарымен салыстырғанда жарықшақтардың туындауына жол бермеген. Zr аралық қабаттары Cr аралық қабаттарымен салыстырғанда жарықшақтардың таралуына айтарлықтай жоғарғы қарсылықты көрсеткен, бұл Zr/CrN және Zr/ ZrN көпқабатты жабындарының беріктігінің жоғарылауына ықпал етті.

Zr/CrN көпқабатты жабыны 28 ГПа ең жоғарғы қаттылықты, ең берік адгезияны (100 H) және тозудың ең төменгі жылдамдығын көрсеткен. Zr/CrN көпқабатты жабынның керемет трибологиялық сипаттамалары негізінен Zr қабатының жарықшаққа төзімділігін, жоғары тозуға төзімділігін көрсетсе, ал мұны Zr мен CrN ішкі қабаттары арасындағы жергілікті когерентті бөлім шекараларының әсерінен туындайтын фазалық күшейтуге жатқызуға болады.

Зерттеу нәтижелерін қорытындылай келе, аса қаттылық механизімдерін, оның ішінде бөлім шекараларындағы ақауларды тоқтату, жеке қабаттардағы ішкі деформациялардың табиғатының айырмашылығы және Холл-Петчтің кері әсерінен күшейту механизімдерін түсіндіруге арналған бірнеше теория бар деп айта аламыз. Сонымен қатар, қарастырылған барлық теорияда аса қаттылыққа жетудің жалпы алғышарттары бар. Біріншіден, екі құрама қабатта әртүрлі ығысу модулдері бар, сол үшін ақаулық сызықтардың әртүрлі энергиясы болуы керек. Екіншіден, қабаттардың қалыңдығы жеке қабаттарда ақаулардың пайда болуы мен қозғалысын шектеу үшін жұқа болуы қажет.

Сонымен ең бастысы, модуляцияның екі деңгейі үйлесімді бөлім шекараларын құру керек. Осы талаптарға сәйкес келетін көпқабатты жабын үшін қаттылықты арттыруға ішкі кернеу жеткілікті түрде қажет, себебі, бөлім шекарасының бойымен ақауларды жылжыту үшін қажет. Осыған байланысты ионды импланттау мен тұндыруды алмастыру қалдық кернеулерді азайтып, материалдың икемділігін жоғарылатады деп болжауға болады. Алайда, сапасы жоғары жабындардан жасалған құралдарға деген сұраныстың өсуіне байланысты, жоғарғы қаттылық пен төзімділікті, тозуға және коррозияға төзімділікті арттыра отырып, ұзақ мерзімді қызмет атқаратын жабындар алу кажет.

Яғни, нитридті жабындардың сипаттамалары мен қасиеттерін зерттеу бойынша жарияланған жұмыстарды талдай отырып, жабынның физикалықмеханикалық қасиеттерін жақсарту үшін импланттау дозаларының аралықтары өте аз екендігін көреміз.

1.3 Радиациялық-үдетілген диффузияның әсерінен туындаған CrN/ZrN наноқұрылымды жабындағы микросегрегация процестері

Материал бетін иондармен импланттаудың нәтижесінде келесі процестер жүреді: беткі қабаттың тозаңдануы, соқтығысу, материал атомдарының беткі қабатта баллистикалық араласуы, радиациялық-ықпалдандырылған диффузия, метақалыпты фазалардың пайда болуы, радиациялық-ықпалдандырылған сегрегация, бүрку жылдамдығы, қыздыру. Бұл процестер арасындағы байланыс импланттайтын иондардың түріне, модификацияланатын материалдарға және өңдеу жұмыстарының технологиялық режиміне байланысы. Қабаттарды қалыптастыру процесі тұндырылған атомдардың ағынының қарамағындағы төсеніш бетінен басталады. Жабын материалдары бір-бірімен беттескеннен кейін адсорбциялануы және тепе-теңдік күйін орнатуы керек, атап айтатын болсақ, төсеніш атомдарымен химиялық байланыс түзілуі қажет. Бұл процестен кейін кластерлердің біркелкі артуы немесе тұндырылатын материалдардың және төсеніштің активтену энергиясымен қамтамасыз етілуі, сондай-ақ бүрку процесінің параметрлері толық әсер ететін адатомдардың қозғалғыштығы байқалады [82]. Төмен энергиялы материалдар тез конденсацияланады және көбінесе металды емес байланысқан материалдарда аморфты қабықшалар түзіледі. Төсеніш пен тұндырылған атомдардың температуралары әртүрлі болғандықтан, ішінара қанықтыру мен беттік диффузия жүреді. Жабынның диффузиясы жылдам бөлшектердің сәулеленуінің әсерінен де артуы мүмкін, себебі, қатты денедегі диффузия негізінен кристалл торларындағы ақаулармен жүзеге асырылады, ал сәулелену мұндай ақаулардың пайда болуына әкеледі. фазалық ауысудың соңынан және түйіршіктің өсуінің бірінші Демек, басталуынан фазалық ауысу фактісі белгісіз болып келеді Бұл құбылыстың жай-күйі мен тәртібі әлі толық зерттелмеген, бірақ белгілі бір тәсілдер мен улгілеулерді қолдана отырып, біраз зерттеулер жүргізілген [83].

Алғаш рет ғалымдар сәулеленуден кейінгі материалдар қасиеттерінің өзгеруінің жағымсыз жақтарын байқаған, сондықтан «радиациялық зақым» осы мәселеге бола бұл термин қалыптасқан. Бірақ осы кезде радиацияның әсері өзгеде әсерлесулермен бірге материалдар қасиеттерін реттеудің ең тиімді құралдарының бірі болып табылатыны белгілі. Радиациялық-технологиялық қолдану мысалдарына сәулеленген процестерді иондық кристалдардың деформациялануы, иондық импланттау әсерінен металдардың коррозияға төзімділігінің артуы, кремнийдің нейтрондық трансмутациялық легирленуі және тағы басқалар жатады. Радиациялық ақауларды жеке топтарға бөлуге болады, егер ақауларды олардың пайда болу тәсілі бойынша жіктеу жүзеге асырылса, онда жеке топқа бөлінуі мүмкін [84]. Қатты дененің құрылымында радиациялық ақаулардың пайда болуы материалдардың бірқатар физикалық қасиеттерінің өзгеруіне әкеледі, яғни, беріктігі, электр өткізгіштігі, көлемдік өлшемдері, сонымен бірге зерттеуде көрсетілгендей, радиациялық ақаулар дененің деформация кезінде энергияны сақтау қабілетін төмендетеді.

Келесі ғылыми жұмыста [85] материалдардағы радиациялықықпалдандырылған негізгі және беттік әсерлерді қарастырған. Монокристалды беттердің ионды шашырауы бойынша жұмыстар жүргізілген. Авторлар жұмысының негізгі құрылымның жургізген мақсаты зерттеу өзгеру заңдылықтарын, сонымен бірге оның деформациялық сәулелену мен күрделі термохимиялық өңдеу нәтижесінде пайда болатын әртүрлі қорытпалардың кристалдық торындағы ақаулармен байланысын зерттеу болып табылған. Бұл жұмыста бірінші рет торлы металдардағы тор түйініндегі атомдардың жалпы заңдылығы мен қоспаның алмастырушы атомдармен бос орындардың

түрде толтырылуы жүйелі зерттелген. Корытпалардың касиеттерін радиациялық модификациялау бойынша пластикалық деформацияланған позитрондардың әрекетін материалдардағы металдардағы зерттеу осы құрылымдық зақымдарға ЕРА әдісінің жоғары сезімталдылығын көрсетті. Яғни, зерттеушілер бұл әдісті материалдың ядролық сәулеленуі нәтижесінде қатты денелердегі радиациялық әсерлесулерді зерттеу үшін қолданған. Солардың ішіндегі ең маңыздылары элементтер құрамындағы өзгерістер, нүктелік ақаулардың пайда болуы және кристалдар тұтастығының бұзылуы, атомдық соқтығысу каскадтарынан туындаған нүктелік ақаулар матрицалық бұзылулардың агрегациясының пайда болулары, сонымен қатар сәулеленудің материалмен өзара әрекеттесуінің барлық аспектілерін анықтау күшті ионды сәулелену арқылы анықтау болып келеді.

Материалдың құрылымы сәулеленгенде ғана байқалатын және басқа бірқатар құбылыстар кезінде пайда болмайтын бар. Яғни, әсерлесу радиациялық сынғыштық және радиациялықжеделдетілген диффузия, индукцияланған фазалыққұрылымдық қайта құрулар және тағы басқалары жатады. Қарқынды сәулелену кезінде пайда болатын құбылыстың бірі - бұл бетіндегі кратерлер түрінде тәжірибе жузінде ғана металл көрінетін радиациялық қайнау [86].

Мұндай жүйелердің қажетті қасиеттерін болжамды түрде алу үшін құрылымдық инженерия үшін фазалық құрамның, кристаллиттердің мөлшері мен бағдарының байланысын, олардың микро және макро деформацияланған күйін қалыптастыру жағдайынан анықтау маңызды. Ал, көпқабатты жүйелер үшін ең маңыздысы болып табылады: жұмыс атмосферасының қысымы, қабаттардың қалыңдығы және тұндыру кезіндегі ығысу потенциалының мөлшері, бұл көпқабатты құрылымның қасиеттеріне айтарлықтай әсер етеді. Сондықтан қарастыратын зерттеу жұмысында [87] негізгі мақсаты ZrN/CrN жүйесі үшін құрылымдық инженерия заңдылықтары, құрамдас қабаттарда да, көпқабатты құрылымда да салыстырмалы талдау жүргізу, радиациалықықпалдандырылған ақауды түзуді үлгілеу нәтижелерін және оның кернеулікдеформацияланған күй мен механикалық қасиеттеріне әсері қарастырылған.

Вакуммды-доғалық жолмен алынған ZrN/CrN жүйесінің атом массалары мен металл құрамдастарының радиациялық қоздырудан туындаған ақауларының түзілуінен пайда болған нәтижелерді, қабаттар қалыңдығының және тұндыру кезінде берілетін теріс ығысу потенциалының жабын құрылымы мен қаттылығына әсерін қарастырған.

Көпқабатты екі құрылымды ZrN/CrN жабыны вакуумды-доғалы әдіспен құрылғысында алған. Жабынды ұстағышты «Булат-6» 8 айн/мин жылдамдықпен және 540-570 қабаттар санымен үздіксіз айналдыру кезінде және қалың жабын қабаттарын алу үшін 2 катодтың әрқайсысында 10, 20, 40 немесе 150 секунд уақытты бақылап, тоқтата отырып алынды. Тұндырылған қозғалғыштығын жылдамдататын көпқабатты ZrN/CrN атомдардың наноқұрылымды жабындар төсенішті ұстап тұратын ұстағыштағы импульстің ұзақтығы 10 мкс, жиілігі 7 кГц және амплитудасы 1200 В болатын жоғарғы

29

вольтты потенциалды импульсті түрде беру арқылы алынған. Бұл екі нитрид жүйесінің негізінде жасалған көпқабатты құрылым үшін оның фазааралық шекараларының жағдайы өте маңызды. Жабын қабаттарының наноөлшемді шекарасында пайда болған процестерді үлгілеу тұндыру кезіндегі радиациалық қоздыру процесіне негізделген.

SRIM бағдарламалық жасақтамасын қолдану арқылы импланттау моделі орташа энергиясы 150 эВ-ті ионмен сәулеленуді, бұл әрекет тұндыру кезінде бір рет зарядталған иондардың кернеуі -150 В болатынын, $Cr \rightarrow ZrN$ атқылау жағдайында иондардың кеңінен таралуы 0,8 нм тереңдікте жататынын, ал, бос орындар 0,3 нм тереңдікке енетінін көрсеткен. Сонымен, цирконий нитридінің хром нитриді бойынша артып келе жатқан қабатарының арасындағы шекара радиацияға көбірек ұшыраған, осындай әсердің тиімділігі тек атом массасы ғана емес, сонымен бірге цирконийдің атомдық радиусының арқасында да жоғары болады.

Радиациялық әсер жабындардың макро және микро деформацияланған күйінеде әсер етеді. Құрылымдық деңгейде кристаллиттердің мөлшері қабаттардың қалыңдығына пропорционал болады, ал микродеформация CrN және ZrN қабаттарында әртүрлі жолдармен өзгереді. CrN қалыңдығының төмендеуімен микродеформация жоғарылайды, ал ZrN жабынында көрсеткен. Бұл жағдайды радиациялық азаятындығын зақымдануымен байланыстыруға болады, бұл әсерлесу тереңдігімен салыстырылған жұқа қабаттарда айқын көрінеді. Осыдан, радиациялық әсер жабынның механикалық қасиетіне, яғни қаттылығына әсер етендігі байқалады.

Сонымен, алынған нәтижелер бойынша көпқабатты құрылымдағы қабаттардың қалыңдығын нанометрлік мөлшерге дейін азайту арқылы механикалық қасиеттерді жоғарылату қабаттардың фазааралық шекарасында аз байланысқандықтан болуы мүмкін. Қалыңдығы 20 нм ZrN/CrN жүйесін тұндыру кезінде 42 ГПа ең жоғарғы қаттылыққа қол жеткізген. Бұл зерттеу жұмысында жабынның қалыңдығы жоғары, сондықтан да радиациялық ақаулар пайда болған.

Келесі автордың еңбегінде [88] магнетронды бүрку әдісімен алынған ZrN және CrN қосқабаттының қалыңдығы 3 мм наноқұрылымды жабындар бөлме температурасында, 600 кэВ энергиясымен Kr³⁺ ионымен сәулеленген. Жабын жылтыратылған кремнийлі төсеніште алынған. Нысанның бетіндегі шаңтозаңды кетіру үшін, оны 10 минут бойы тазалады, сол кездегі қысым 5 × 10⁴ Па құраған. Жабынды тұндыру кезіндегі температура 90 минут бойы 300 градусты, ал ығысу кернеуі -120 В ұстап тұрған.

 Kr^{3+} ZrN Жабынды зерттей отырып, жабынлысын ионымен түзілулер ешқандай сәулелендіргеннен кейін реакция мен фазалык байқалмаған. Бірақ, ZrN шыңдарының оңға қарай жылжуын Kr³⁺ иондарының артуымен түсіндіруге болады. Бұл ионды сәулелену кезінде ішкі кернеуді азайтқандығын көрсеткен. Таза CrN үшін бұл бағдарланған типтік кристалды құрылым болып табылады, оның артықшылығы қырлық центрленген кристалл торы бар (200). Иондық сәулеленуден кейін бұл жабында да өзгеріс болмайды.

Хром нитридінің фазалық құрылымы Кr³⁺ иондарымен сәулелену кезінде жоғарғы тұрақтылықты көрсетеді. Дегенмен, CrN шыңдарының солға қарай аздап жылжығанын анықтауға болады. Ионды сәулелену CrN-ның беткі қабатын атқылауға және кейінен тығыздалуына алып келген, яғни бұл ішкі кернеудің жоғарылауына әкеледі.

Алайда, ионды сәулеленуді ZrN жабынының арттыру бетіндегі түйіршіктердің қайта кристалдануына және іріленуіне ауысатындығын бетінің түйіршіктерін ұлғайту үшін сәулеленуді көрсетеді. ZrN $1 \times$ дейін арттыру арқылы қол жеткізуге болады. Сонымен бірге, $10^{17} \text{ Kr}^{3+}/\text{cm}^2$ цирконий нитридінде жарықшақтарды байқауға болады. Сәулеленуден кейін кедір-бұдырлығы азайған. CrN жабындарының жабындардың бетінің қаттылығы мен серпімділік модулі иондармен сәулеленгеннен кейін аздап өзгеріске ұшырайды. Жоғарыда алынған нәтижелер наноқұрылымды CrN жабынының ZrN жабынына қарағанда тұрақтылығы жоғары екенін көрсетеді. Бұл жабындардың көлденең қималары арқылы алынған көрінісінде көпіршіктер мен жарықшақтар байқалмаған. Бұл материалдардың көлемді керамикасымен салыстырғанда наноқұрылымды жабындардың радиациялық төзімділігі жоғары екендігін көрсетеді. Бағаналы түйіршіктерді ZrN қабатында байқауға болады. Ал, сәулеленген ZrN қабаттарында жаппай және бағаналы түйіршіктер байқалмайды. Бұл ZrN жабынының бетінде үздіксіз бағаналы түйіршіктің узілгендігін көрсетеді. Сонымен бірге, жабынның бетінде доғал сызықтарды көре аласыз. Шын мәнінде, ZrN жабынындағы түйіршіктің қайта кристалдануы және кеңеюі болған кезде, ZrN бетіндегі бағаналы түйіршіктер жойылады. Ал, сәулеленген CrN жабыны әлі де тұрақты бағаналы құрылымды көрсетеді. Тек, CrN жабынының түйіршіктің ені біраз өзгеріске ұшырайды. Иондалуға дейінгі кейін нәтижесін CrN жабынын ионлағаннан салыстырып қарағанда, иондалғаннан кейін жабын бетінің тегістелгені байқалады.

Зерттеуден нәтижелер ионды CrN алынған сәулеленуден кейін жабынының микроқұрылымы ZrN жабынының микроқұрылымына қарағанда көрсетеді. тозуға жоғары тұрақтылықты Ал. ионды сәулелену CrN жабындысының бетінің бөлініп кетуіне экеледі. Ион шоғырымен сәулелендіруді жоғарылату ZrN жабынының бетінде үздіксіз кристалдану мен түйіршікті үлкейтуге әкелген.

Сонғы зерттеулер нәтижесі көрсеткендей, жоғары механикалық қасиеттерге, соның ішінде, беріктікке, тозуға және коррозияға төзімділікке наноқұрылымды көпқабатты жабындар алу арқылы қол жеткізуге болады. Осындай наноқұрылымды көпқабатты жүйелер әртүрлі практикада қолдануға қызығушылық тудырады. Зерттеу жұмыстарын жүргізе отырып, CrN/ZrN жүйесі туралы соңғы жаңалықтарда тек, жабындының технологиялық параметрлері мен физикалық-механикалық қасиеттерінің жалпы сипатамасын анықтаған. Бернеттің [89] өсу моделіне сәйкес үйлесімділік пен фазааралық энергияның деформациясының энергетикалық балансы эпитаксияға жақсы бейіміділігі бар қабат құрылымының тұрақтануына әкеледі. Сонымен бірге, ұсынылған жүйе жоғары температура кезінде де микроқұрылымдылық

тұрақтылығына байланысты жоғары радиациялық жүйелер үшін өте қолайлы жабынның бірі болып табылады. Бірақ, осы күнге дейін зерттелген жұмыстарда жабынның CrN/ZrN гетероқұрылымының радиацияға төзімділігі туралы ақпараттар жоқ.

1.4 Нанокомпозитті көпқабатты нитридті жабындардың наноөлшемді архитектурасы

Көпқабатты құрылымды жабындарды зерттеу кезінде таңдалған жүйенің екі қабатының қалыңдығы (модуляция кезеңі) басты рөл атқарады. Осы кезде жабындардың сапалық қасиеттерін жақсартуда көпқабаттардың орналасуы мен әсерлесуінен жаңа қосылыстардың түзілуі, тұндыру кезіндегі ақаулардың өзара алмастырылуы мен қайта бөлінуі фазааралық шекаралардың есебінен орын алады. Бұл тұжырымдаманың жұмыс істеу принципі мен энергетикалық үлесі алдыңғы бөлімдерде қарастырылған. Сонымен бірге, бөлу шекараларының тиімділігінің маңызды факторы жабынның жалпы қалыңдығына қатысты меншікті көлемімен бірге жеке қабаттардың қалыңдығына байланысты болады [90].

Зерттелген ғылыми жұмыстарда [91] ауыспалы металл нитридтерінің бұзылу тұтқырлығын арттыру мақсатында алынған жабындарға молекулалық динамика әдісінің көмегімен негізгі есептеулер жүргізген. Өте жақсы термофизикалық қасиеттерінің нәтижесінде ZrN қабықшасы әртүрлі салаларда қолданылатын, диффузияға қарсы тұра алатын жабындарды дайындауға қолданылады. Алайда, ZrN жабынының әлсіздігінен жарықшақтар мен жабындар арасының ашылып кетуі туындайды. Бұл жұмыста диффузияға тосқауыл ауыспалы металдардан алынған бола алатын, нитридтердің механикалық қасиеттерін, беттік энергиясы мен төзуге төзімділігін жүйелі түрде зерттеген. TiN мен HfN жабындарының ZrN жабынынан қарағанда тозуға төзімділігінің басымдығын байқаған. ZrN жабынынан беріктігін арттыру үшін 25 % ауыспалы металл нитридтерімен қосылған жабындысын зерттеген.

Барлық тығыздықтың функционалдық теориясы бойынша есептеулер проектордың кеңейтілген толқындық әдісі (РАW) арқылы жүргізілген, ал электронды алмасу корреляциялық потенциалдары Пердью, Берк, Ернзергоф [92] параметрленген жалпы градиенттік жуықтау арқылы алынған. Нитридтері мен қорытпалардың барлық төрт есептеулеріне 500 эВ жазықтықтағы толқындық энергия және 25 × 25× 25 Монкхорст-Пак торы [93] қолданылды. Барлық жағдайда толық энергия кем дегенде 10⁻⁷ эВ/атомға дейін азайтылды. Есептеулерді жеңілдету үшін бұл зерттеуде қарастырылатын жалғыз қабатты нитридттер үшін тек B1-NaCl құрылымын алған. Спиндік тәртіпке байланысты СrN жабынының негізгі күйі ромбтық антиферромагниттік құрылым болып табылады. Сонымен, стехииометриялық VN, NbN, TaN мен CrN жағдайында NaCl құрылымы тордың тербелісіне байланысты соңғы температурада метақалыпты күйде болады. CrN жабыны бөлме температурасында текше парамагниттік фаза ретінде торлы тербелістер арқылы тұрақтандырылуы мүмкін болғандықтан, бұл жұмыста антиферромагниттік фаза ретінде емес, магниттік емес фаза ретінде қарастырған.

жұмыста [94] зерттелген хром-көміртекті Бұл ғылыми электролиттік жабындардың нанокомпозициялык коррозияға төзімді архитектурасын қалыптастыруды да айта кеткен жөн. Қазіргі заманға сай технологияларды одан әрі ілгерілету үшін үнемі жаңа материалды-техникалық құрылымдар жасалады. Осы жетістіктер көбінесе жана өңдеу технологияларына сүйенеді. Құрылымды жабындар саласында көптеген өңдеу параметрлері мұқият зерттелгенімен, қабаттар түзілімдеріне ерекше назар аудару керек. Металлографиялық зерттеулер әр түрлі температурада алынған жабындардың коррозияға төзімділігі наноқұрылымды арасындағы айырмашылықтардың себептерін анықтау үшін жүргізілген. Кремний диоксидінің наноөлшемді бөлшектерін және шам күйесін хром қабатына енгізу және NaCl ерітіндісіндегі коррозияға төзімділігін зерттеу бойынша тәжірибелер жүргізген. Зерттеу нәтижесінде наноқұрылымы бар жабын екендігі анықталған.

Келесі ғылыми жұмыста қорытпаның ZrN жабынына әсері 0,25 концентрациясына сәйкес келетін бірлік ұяшық ортасындағы бір ғана Zr атомын басқа атоммен алмастыру арқылы модельдеу жүргізген. Функционалдық теориясының есептеулері Edstrom [95] және өзгеде есептеулер көрсеткендей, ұяшықтардың реттелген торларын қолдану серпімді қасиеттерге айтарлықтай әсер етуі мүмкін, бірақ салыстырмалы түрде сынғыш және механикалық иілгіштік қасиетіне әсер етпеуі керек.

Беттік энергияны плитка үлгілеулерін қолдана отырып, тығыздықтың функционалдық теориясы арқылы есептеуге болады, ал Юнг модулін серпімді тұрақтылықтан алуға болатын серпімді байланыстан алған. Нитридтердің 0,01 монокристалдарының серпімділік тұрақтылары колданылатын деформациялармен кернеулі-деформацияланған күй эдісімен есептелген. Кристалл бетін периодтық пластина үлгісі арқылы үлгілеуге болады [96]. Барлық беткі плиталар үшін 1 × 1 беттік геометриясын және 12 Å вакуумды қалыңдығын қолданған. Вакуум аумағының және атом қабаттарының таңдалған калындығы беттік энергияны есептеудің қателігін 0,02 Дж/м² -тан аз камтамасыз етеді.

Соңғы жылдары Zhou және басқа ғалымдар [97] CrN жабынының құрылымдық және динамикалық тұрақтылығын GGA+U әдісін қолдана отырып, сипаттауға болады деген. Есептелінген серпімділік тұрақтылық мәндерін қолдана отырып, нитридтердің поликристалды қасиеттері, мысалы, масса (В), ығысу модулі (G), Юнг модулі (Е) және В/G қатынасы есептеуге болады. Материалдың қаттылығы оның Юнг модулі мен ығысу модулі сияқты серпімді модульдермен байланысты болуы мүмкін. Нитридті жұқа қабықшалардың ішкі созылғыштық, сынғыштық касиеттері G/B коэффициенттерін қолдана отырып, талдауға болады. Егер материал G/B<0,5 болса, онда икемді болып келеді. Осыдан көретініміз, ТіN мен ZrN сияқты нитридтер басқа жабындарға қарағанда тез сынғыш болып келеді деп болжануда.

33

Мысалы, ZrN қабықшасының құрамына басқа қоспаларды қосып алғаннан кейінгі, жабынның механикалық қасиетін сипаттауда ақпараттар өте аз. Қоспаның ZrN жабынының жарықшақтарды пайда болуына кедергі келтірудегі рөлін зерттеу үшін 25% IV, V және VI ауыспалы металдар қатарынан құралған нитридтерімен қосспаланған ZrN жабынының серпімділік тұрақтылығы мен беттік энергиясын есептеген. Юнг модулі E_{100} және E_{110} ZrN модульдері IV және V топ нитридтерімен қоспаланғанда артатындығын, ал VI топтың нитридтерімен қоспаланғаннан кейін азайғандығын байқаған. Алынған нәтижелер, HfN мен TaN қоспасы бар ZrN сыну төзімділігі (100) бағытында жоғары, ал TiN мен HfN балқытулары сыну төзімділігі (110) бағдары бойынша біраз жақсарғанын көрсетеді.

Сонымен, ZrN/TiN және ZrN/HfN қабықшалары ZrN жалғыз қабықшасына қарағанда фазааралық бұзылуларға жол бермей, тозуға беріктігі жоғары екендігін көрсеткен. Сондықтан қоспаланған және көпқабатты құрылымдардың тозуға төзімділігін арттырудың маңызы зор екенін осы есептеулер арқылы көреміз.

Келесі автордың [98] еңбегінде вакуумды-доға әдісімен алынған TiN/ZrN көпқабатты нанокомпазитті жабынның құрылымы мен қасиеттері, молекулалық динамика әдісі бойынша есептеулер жүргізілген. Наноөлшемді екіфазалы көпқабатты жабын болат төсеніш бетіне орналастырылған. Жалпы жабынның қалыңдығы 19 мкм, ал қос қабат қалыңдығы 39 нм-ді құраған. Тұндырылған жабындысының беріктігін TiN/ZrN нанокабатты арттырудағы бөлім шекарасының рөлін анықтау үшін ТіN (111), ZrN (111) және ТіN(111)/ZrN (111) құрылымдарының алғашы іргелі зерттеулер жүргізілді. В1 құрылымы бар алтыбұрышты керемет торлардың бастапқы 96 атомы осы құрылымдардың толық энергиясы мен созушы кернеу-дефомациясының қатынастарын есептеу Барлық ұяшықтар В1 үшін қарастырылған. торында (111)бағытына перпендикулар бағытталған 12 қабаттан тұрады.

Молекулалық динамика әдісімен есептеулер Quantum-ESPRESSO коды арқылы арнайы шекаралық шарттарды қолдана отырып жүргізілді [99]. Vanderbilt ультрадыбыстық потенциалдары электрондар мен иондардың өзара әрекеттесуін сипаттау үшін қолданылған. Бриллюэн аймағындағы торды пайдалана отырып, Монкхорста-Пака сызбасы бойынша айқындалған арнайы нүктелерді қолдану арқылы жүзеге асырады. Барлық бастапқы құрылымдар Бройден-Флетчер-Гольдфарб-Шанно алгоритімін қолдана отырып, торлардың базалық векторлары мен торлар ішіндегі атомдардың орналауын босаңсыту арқылы барлық бастапқы құрылымдар оңтайландырылды. Көпқабатты TiN(111)/ZrN (111) жабынның атомдық конфигурациясы бір осьтік керілудің әртүрлі кезеңдерінде көрсетілген (5-сурет) [100].



a) $\varepsilon = 0$ δ) $\varepsilon = 0,16$

Сурет 5 – TiN(111)/ZrN (111) жабынның созылу деформациясы кезіндегі атомдық конфигурациясы [100]

Бұл құрылымдар үшін созылу мен деформацияға тәуелділігінің негізгі принциптері есептелді. Нәтижелерінен көретініміз, көпқабатты материалдың бөліну беріктігі ТіN және ZrN қабықшаларымен салыстырғанда төмен болған, көпкабатты гетероқұрылымының түзілуі жабынның бул химиялык байланысының артпағанын көрсетеді. Теория мен тәжірибе нәтижелеріне суйене отырып, тұндырылған TiN/ZrN нанокабатты кабыкшалардың беріктігінің жоғарылауы сызықтық ақаулардың қозғалуына жол бермейді.

Жаңадан тұндырылған жабындар фазаралық шекара өлшемдерінің айтарлықтай әсерінен 42 ГПа-ға жуық жоғарғы қаттылықты көрсетеді, ал күйдірілген жабындардың қаттылығы төмендеген. Трибологиялық сынақтардан кейін TiN/ZrN көпқабатты жабындысын қолданғаннан кейін болат төсенішінің беріктігінің едәуір артқанын байқаған. TiN/ZrN көпқабатты жабындардың үйкеліс коэффициенті TiN, Ti-Si-N және Zr-Si-N жалғыз қабатты жабындарға қарағанда едәуір жоғары, бірақ тозу коэффициенті төмен болған.

Қорытынды және міндеттерді қою

Тұндырудың әртүрлі жолымен алынған көпқұрылымды нитридті жабындардың иондармен импланттаудан кейінгі физикалық-механикалық қасиеттерінің өзгерісі және сегрегация процестерін зерттеуге арналған отандық және шетелдік ғалымдардың заманауи жұмыстарына жүргізілген талдаудың нәтижесінен төмендегідей қорытындылар жасалды.

Көпқұрылымды жабындар металл қосылыстарының жаңа класы болып табылады, оның құрамы екі металл нитриді мен сол екі металдың қосындысынан алынған жабындар болып келеді. Зерттелген тәжірибе нәтижелерінен көпқұрылымды жабындар көп жағдайда қырлары центрленген текшелік торлары бар бірфазалы ретсіз қатты ерітіндіні қалыптастыратынын көруге болады. Жоғарыда келтірілген ғалымдардың зерттеу жұмыстарынан алынған нәтижелер көпқұрылымды нитридті жабындардың құрылымы мен қасиеттері жабынды алу әдістеріне, құраушы элементтердің ерекшелігіне және олардың өзара әрекеттесуіне, тұндыру кезінде берілген параметрлік шарттар мен әсер етуші факторларға байланысты екендігіне көз жеткізді.

Алмасып орналасқан қабықшалы құрылымның көпқабатты нитридті жабынның ыстыққа және коррозияға төзімділігіне, трибологиялық қасиеттеріне ерекше назар аударылды. Көпқабатты жүйенің 0-ден 1000⁰ С температуралық әсер ету дипазонында әр түрлі модуляция (Л) кезеңімен құрғақ үйкелістің механизімдері қарастырылған. Алынған жабын қабаттарының қалың болуынан, жабын қабаттарының қаттылығы не бәрі 22 ГПа-дан 29 ГПа дейін ғана артқан.

Көпқұрылымды жабындардың физикалық-механикалық қасиеттеріне жабынды алу шарттары, олардың құрылымдық ерекшеліктері мен модуляция кезеңі әсер ететіні анықталды. Жоғарыда қарастырылып отырған физикалық үрдістің факторлы сипаты тұндыру кезіндегі технологиялык көп параметрлерінің модуляцияның оңтайлы кезеңін таңдауда бірыңғай жалпы зандылықты орнатуға жол бермейді, сол үшін бұл жағдайда қажетті әрі нақты нәтижеге қол жеткізу үшін жабындарды тұндыру үрдісін жаңартуға тырысу қажет. Жалпы айтқанда, жабын қабаттарының наноөлшемге дейін азаюы уйкеліс кезінде жүктеме әсерінен пайда болатын шағын жарықшақтардың таралуына бөгет болатын қабаттар арасындағы бөлім шекарасының санын арттыру берілген қасиеттердің сапасын жоғарылатуға себепші болады. Осыған байланысты бұзылған жабын қабаттары уақытылы шектеліп, олардың трибологиялық қасиеттері мен өндірісте пайдалану сапасын арттыруды камтамассыз етеді.

Жекелей импланттаудың бөлшектердің сәулеленуінің және наноқұрылымды жабындардың қасиеттеріне әсері қарастырылды. Ионды импланттау жүргізілген жұмыстардан өзіндік кемшіліктері байқалды, яғни ион сәулесінің тура әсер ететін аумағында ғана материалдың бетін өңдеу мүмкіндігі, материалға иондардың ену тереңдігінің аздығы, құрал-жабдық пен өңдеудің қиындығы мен бағасының қымбаттылығы, иондау кезінде болатын үрдістерді бақылау қиындығы болып табылады. Бұл шолуда қос қабатты нитридтермен және олардың жиынтығынан тұратын наноқабатты құрылымы қатарын, бар көпқабатты наноөлшемді жабындар жабынды ионды импланттаудан кейінгі радиациялық-ықпалдандырылған диффузияның әсерінен туындаған микросегрегация процестерін қарастыра отырып, біз жабын алуда таңдалып алынатын материалдың мкроқұрылымы мен қажетті қасиеттерін зерттеп, металдарды бір-біріне сәйкес келуін қадағалай отырып алуымыз қажет.

Жоғарыдағы әдебиеттерге талдау жасай отырып, көпқабатты наноқұрылымды жабындарды алуда қабат қалыңдығын жұқа өлшемде ала отырып, имплантатудан кейін кремний иондарының жабынның құрылымына терең енуін, жабынның бөліну шекарасындағы микросегрегация және диффузияны зерттеу және оның жабын құрылымы мен механикалық қасиеттеріне әсерін бақылау, алынған нәтижені молекулалық динамика әдісі көмегімен жүргізілген есептеулер нәтижесімен салыстыру жұмыстарын жүргізу

36
қажет екенін көрсетті. Сонымен бірге, металл нитридтерінен алынған жабындар ғана зерттелген, ал CrN/ZrN/Cr/Zr сияқты металл нитридерімен және металл қосындыларынан құралған жабындар зерттелмеген. Жоғарыда зерттелген жұмыстарды ескере отырып, алдымызға төмендегідей мақсаттар мен міндеттер қойдық: диссертациялық жұмыстың мақсаты CrN/ZrN/Cr/Zr көпқабатты нанокомпозитті жабындағы радиациялық-үдетілген диффузия мен микросегрегация процестерін, жабынның физикалық-механикалық қасиеттерінің оның микроқұрылымымен элементтік және құрамымен байланысын зерттеу болып табылады.

Бұл мақсатқа жету үшін төмендегідей негізгі міндеттер қойылды:

– Вакуумды-доғалы, ионды-плазмалық тұндыру негізіндегі CrN/ZrNCr/Zr көпқабатты нитридті жабындыларды алу әдісін әзірлеу.

– Вакуумды-доғалы, ионды-плазмалық тұндыру негізіндегі CrN/ZrNCr/Zr көпқабатты нитридті жабындыларды алу әдісін әзірлеу.

– Көпқабатты наноқұрылымды жабынды энергиясы 60 кэВ, дозасы 1×10¹⁷ см⁻² кремний иондарымен импланттауға дейінгі және кейінгі оның элементтік-фазалық құрамын субқұрылымы мен бөліну шекарасын зерттеу.

– Si иондарымен импланттаудың «интерфейстердің иондық араласуына», элементтердің қайта үлестірілуіне, профильдерді қалыптастыру процестеріне әсерін бағалау және ығысқан атомдар мен бос орындардың SRIM есептеулері бойынша алынған нәтижелерімен салыстыру.

– Молекулалық динамика әдісін қолдана отырып импланттау нәтижесінде кремнийдің бөліну шекарасындағы (интерфейс) микроқұрылым мен ішкі кернеудің микросегрегация мен диффузия процесіне және механикалық қасиеттеріне әсерін бағалау үшін есептеулер жүргізу.

– Импланттауға дейінгі және одан кейінгі наноқұрылымды көпқабатты жабынның механикалық сипаттамаларын, тозуға төзімділігін, үйкеліс коэффициентін, тереңдігі бойынша қаттылығын зерттеу.

Бұл жұмыс CrN/ZrN/Cr/Zr негізіндегі жабынның құрылымдық-фазалық, элементтік құрамын, сондай-ақ қатты аса қатты микро және наноқұрылымды жабындардың физикалық-механикалық және трибологиялық қасиеттерін эксперимент жүзінде зерттеуге арналған.

Бөлімде зерттеу нысандары қарастырылады, сонымен қатар жабындарды алу принциптері, дайындау әдістері, жабындардың физикалық-механикалық және трибологиялық қасиеттерін анықтау мен имплантер, сынау құралдары, молекулалық динамика әдісін пайдалану бойынша жүргізілген зерттеулер толығымен қарастырылған.

Зерттеу жұмыстары С.Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университетінің «Беттік инженерия және трибология» ғылыми зертханасында және Д.Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университетінің «Veritas» инженерлік профильді зертханасында, Сумы мемлекеттік университетінің ғылыми-зерттеу зертханаларында жүргізілді.

2.1 Зерттеу материалдары және көпқабатты нитридті жабындарды алу әдістері

Бұрын жаңа технологияларды дайындау мен жаңа материалдарды құрастыру жалғыз немесе екі-үш элементтен құралған жабындарға негізделген, мысалы: болат (Fe), ыстыққа төзімді қорытпалар (Mn, Zr), металдан жасалған шынылар (Ni, Co), қорғаныс жабыны (Ti). Алайда, мұндай қосылыстар әрдайым жабындарға қойылатын негізгі талаптарды қанағаттандыра алмады. Сондықтан материалтану ғылымының одан ары дамуы нитридтік жүйелердің түзілуіне алып келді. Соңғы уақытта физикалық-механикалық қасиеттері жан-жақты қамтылған, өзгермелі химиялық құрамы бар көпкомпонентті (көп элементті) қорытпалар кеңінен қолданыла бастады.

Заттың конфигурациялық моделіне сәйкес нитридті жабындардың қасиеттері (қаттылық, жабысқақтыққа белсенділік, беріктік, балқу температурасы және тағыда басқа) sp және d конфигурацияларының атомдық тұрақтысының статистикалық салмағына байланысты болып келеді [101, 102]. Қорытпа материалдар ретінде жиі кездесетін элементтер – бұл периодтық жүйенің IV және VI топтарының sp және d конфигурацияларының атомдық тұрақтысының статистикалық салмағының мәніне ие (Zr – 52%, Cr – 73%) [103].

Қабықшаларды металл/керамикалық және керамикалық/керамикалық түрде орналастырған кезде байқалған маңызды ерекшеліктерді ескере отырып, біз әрі қарай (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) көпқабатты жабынның ауыспалы құрылымын, жабынды алу жолдары мен оны зерттеу әдістерін қарастырамыз.

Жоғарыда әдебиеттік деректерден металл нитридтері бойынша қарастырылған (механикалық және трибологиялық қасиеттері, химиялық тұрақтылығы жоғары, тозуға төзімділігі, балқу температурасы, электр кедергісінің төмендігі, коррозияға және тотығуға төзімділігі) мәліметтерді пайдалана отырып, келесі зерттеу жұмыстарын жүргіземіз [104].

цирконий атомдарымен Хром нитридін араластыру жабынның функционалдық қасиеттеріне оң әсер ететінін көрсетті, атап айтқанда, цирконий қышқылының жұқа қабатының жабын бетіне қалыптасуының нәтижесінде тозуға төзімділігі артқан. Сr, Zr қоспаларымен қосымша түрлендіру жұмыстарын жүргізу жабынның жылу тұрақтылығын, тотығу мен коррозияға төзімділігін жақсартады, үйкеліс коэффициентін төмендетеді және қаттылық деңгейін арттырады. Сондықтан да химиялық қасиеті жағынан ұқсастығы жоғары, яғни Zr, Cr (2-кесте) элементтерін қолдана отырып, жабын алуды жөн көрдік. Өйткені азотпен химиялық ұқсастығы төмен элементтерді қолдану жалғыз нитридті қабықшаның өсуін қиындатады. Сонымен бірге, жоғары температурада металдардың нитридтері VI топтан (CrN, Cr₂N) IV (ZrN) топқа ауысқан кезде тотығуға тұрақтылығы артады.

Кесте 2 – Нитридті жабындарды алуда қолданылатын элементтердің сипаттамасы

Элементтер	Атомдық	Тигирлиги	Балқу	Энтальпияның	
	масса	і ығыздығы (r/cm^3)	температурасы	түзілуі	
	(г/моль)	(I/CM)	(K)	(кДж/моль)	
Zr	91,224	6,506	2125	355,6	
Cr	51,996	7,19	2130	342,1	
Ν	14,007	0,00125	63,29	-	
Si	28,086	2,33	1688	383,1	

Жабындарды алуда қолданылған төсенішті қарастырамыз. Сонымен жабынды жабу үшін тот баспайтын болаттан жасалған жылтыратылған төсеніштер (12Х18Н9Т-аналогы бар, SUS321 және 321S20) қолданылды. Келесі төсеніштің химиялық құрамына тоқталатын болсақ (салмақ %): C \leq 0,12; Si \leq 0,8; Mn \leq 2,0; Cr \leq 17-20; Ni \leq 8-11; Ti \leq 0,8 мөлшердегі элементтерінің үлесінен құралады. Өлшемі, соның ішінде ені мен ұзындығы 15 мм және қалыңдығы 2 мм төсеніш алынды. Болаттың мұндай түрі әдетте басқа болат түрлерімен салыстырғанда сапасының жоғары болуымен, қыздыруға және коррозияға төзімділігіне байланысты жақсартылған, физикалық-механикалық қасиеттері бар жабындарды алуда төсеніш ретінде қолданылады. Бұл болат төсенішінің сапасы жоғары, жарамдылық мерзімі ұзақ болғандықтан оған жағылған жабынның қызмет ету мерзіміде ұзақ болады.

2.1.1 «Булат-6» және имплантер қондырғысының сипаттамасы

Жабындарды алу вакуумды камерадан, басқару тірегінен, жоғары вольтті түзеткіштен және доғалы буландырғыштарды қоректендірудің үш көзінен тұратын «Булат-6» қондырғысында вакуумды-доғалы буландыру жолымен жүзеге асырылады [105]. Тұндыру жүйесінің негізгі сызбасы 6-суретте көрсетілген [106].



1 – вакуумды камера, 2 – азотпен қамтамасыз ету құралы, 3 – хром катоды, 4 – доғалы қуат көздері, 5 – төсенішті ұстағыш, 6 – төсеніш, 7 – вакуумдық сорғы, 8 – цирконий катоды, 9 – төсеніштің қорек көзі, 10 – төсенішті ұстағышты автоматты түрде айналдыру жүйесі

Сурет 6 – Көпқабатты жабынды алуға арналған вакуумды-доғалы тұндыру жүйесінің сызбасы [106]

Тұндыру үрдісінде төсеніштің беті 15 мин ішінде -1,3 кВ теріс потенциалды қолдана отырып, металды иондармен атқылау арқылы тазартылып, іске қосылды.

Тазарту процесі төсенішті ұстағышты үздіксіз айналдырумен іске асырылды, сол кездегі доға тогы 120 А болса, ал Сr (хром өзегі Х99, тазалығы 99,99%) мен Zr (таза вакуумды цирконий балқымасынан жасалған өзек, тазалығы 99,99%) үшін ток 100 А құрады. Тұндыру шарттары туралы толық мәлімет 3-кестеде берілген.

		• • •
Кесте 3 – Көпкабатты	CrN/ZrN/Cr/Zr жабынларлы	ТУНЛЫРУ УРЛІСІНІН ШАРТТАРЫ

Қабат	Әрбір	P _{N,}	I _{arc,} A		U_b, V	Тұндырудың	Төсенішті
	қабатты	Pa	Cr Zr			жалпы	ұстау
	тұндыру					уақыты	тәртібі
	уақыты						
Cr/Zr	1 минут	0.003					Үздіксіз
таза							айналу
металл			100	100	-20	5.5 сағат	8 айн/мин
CrN/ZrN	5 минут	0.533					
нитрид							

Тұндыру кезінде үлгі ұстағыш 8 мин/айн жылдамдықпен тұрақты айналып тұрады. Нитридтер мен металды микроқабаттарын тұндыру үшін Р_N азот қысымы енгізіліп, алдын-ала белгіленген уақыт аралығында тұндыру камерасынан шығарылып отырды. Катодтардан үлгілерге дейінгі қашықтық 200 мм-ге дейін сақталды.

Келесі сызбада (7-суретте) көпқабатты жабындардың орналасу құрылымы көрсетілген [107]. Мұнда тұндыру камерасындағы азот қысымын басқарудың таңдалған тәртібі, сондай-ақ үлгіні ұстағыштың айналуы бойынша алынған сызбасы бейнеленген. Сонымен бірге, өткізгіштердің әртүрлі қалыңдығы жоғары қаттылыққа әсер ететіні айқын, себебі қалың нитридті қабаттар материалдың деформациясына, ал жұқа металл қабаттары деформацияның және бұзылудың басталуының алдын алуға ықпал етеді.



Сурет 7 – Көпқабатты жабындарға арналған вакуумды-доғалы тұндыру жүйесінің сызбасы [107]

Көпқабатты жабынды алуға арналған «Булат-6» вакуумды-доғалы тұндыру қондырғысының көрінісі 8-суретте берілген. Вакуумдық камера ішкі диаметрі 500 мм және биіктігі 500 мм цилиндірлік ыдыс болып табылады. Камера осі көлденеңінен және камераның екі ұшының ортасынан жалғағышы бар қақпақтар орналасады, олардың үстіне вакумды-доғалы буландырғыштар бекітілген. Камераның төменгі бөлігінде бұрандасы бар келтеқұбыр орналасады, ол жерде төсенішті ұстап тұратын айналмалы құрылғы бекітілген. Айналмалы құрылғы вакуумдық камерада электрлік оқшауланған және 3 кВ жоғары кернеулерге төтеп бере алады, яғни оның механизімі 8 мин/айн айналу жылдамдығымен қамтамасыз етіледі. Камера бу-май механикалық вакуумдық сорғыларымен жабдықталған [105, б. 137].

Вакуумды-доғалы буландырғыш екі негізгі бөліктен құралады. Мұнда, бірінші – катод, ол катодтың буланатын бетінде және доғалы разрядты күйдіру құрылғысында катодтағы дақты ұстаудың магниттік жүйесі бар буланатын катодтан тұрады. Келесі ол екіншісі – анод, бұл плазмалық ағынды фокустауға арналған магнитті катушкалары бар келтеқұбырлар болып келеді. Катодты бөлік анодты дербес буландырғыш ретінде пайдаланылуы мүмкін, осындай жағдайда вакуумдық камераның корпусы анод қызметін атқарады. Бұл режимде камераның ортасындағы жабындарды тұндыру жылдамдығы шамамен 1,5-2 есе артады. Жоғары вольтті түзеткіш 0,1-ден 1,7 кВ-ке дейінгі кернеуді 5 диапазонда сатылы түрде және әр диапазонның ішінде бірқалыпты реттеуге мүмкіндік береді. Түзеткіштің максималды тогы 15 А-ді көрсетіп тұрды. Доғалы буландырғыштың қуат көздері 90-нан 150 А-ға дейінгі токты бірқалыпты реттеп және 100 В бос жүріс кернеуін қамтамасыз етеді. Қондырғы 0,01-ден 15 Па-ға дейінгі диапазонда камерадағы қысымды автоматты түрде ұстап тұратын газ беру жүйесімен жабдықталған [105, б. 138].



Сурет 8 – «Булат-6» вакуумды-доғалы құрылғысының сыртқы көрінісі

Жабынға ионды импланттау әдісін қолдана отырып зерттеу жұмысын жалғастырамыз. Жоғарғы ионды импланттау өнеркәсіптік жартылай өткізгіш үрдісін дамытып қана қоймай, сонымен бірге қосылыс немесе тұндыру фазаларымен материалдың бетін модификациялау үшін жоғарғы дозаларға қол жеткізу үшін де аса қажет. Диэлектрлік заттарда металды коллоидтердің түзілуінің салдарынан ионды имланттауға деген сұраныс артады.

Ионмен импланттау бөлме температурасында Nissin High Voltage Co Ltd үдеткішінде жүргізілді [108]. Жабынды алатын кезде беті 300 В жарқырау разрядымен тазартылды. Тұндыру азот ортада $P_N = 0,16$ Па қысымында тазалығы 99,98 % Cr және Zr екі металл катодымен, қабықшаның қалыңдығына байланысты 45, 60 және 90 минут ішінде жүргізілді. Ығысу кернеуі және доғаның тогы сәйкесінше -150 В және 100 А деңгейінде сақталды, ал төсеніштің температурасы 250 ^оC құрады. Үлгілердің қалыңдығы 4-кестеде көрсетілген мәліметке сәйкес келеді.

Кесте 4 – Наноқабатты жабындарды тұндыру уақыты, соңғы қалыңдығы мен Arc-PVD көмегімен жабылған жабынның модуляция кезеңінің саны

Үлгі нөмірі	SS1	SS2	SS3
Тұндыру уақыты (мин)	45	60	90
Қалыңдығы (мкм)	≈ 6,26	≈ 8,31	≈ 10,48
Кезеңдерінің жалпы саны	230	305	380
_			

Бұл кезде 60 кэВ үдеткіш кернеуі таңдалды, CrN мен ZrN (алғашқы 40 нм) жоғарғы қабаттары арасындағы иондарды әрекеттестіру үшін жеткілікті энергия берді. Сондықтан иондарды араластыру әсерін арттыру үшін жоғары ион дозасы қажет болды. 1×10^{-17} ат/см³ (15-20 ат%) Si қатты ерітіндісінің түзілу шарттарына сәйкес келетін тиімді диапазонында орналасқан. Импланттау бөлме температурасында 2,8 мкА/см² иондық ток тығыздығы кезінде жүргізіледі. Ионды импланттау кезінде үлгінің температурасының жоғарылауы 10^{0} С-тан төмен болды, өйткені үлгінің ұстағышының артқы жағы (Cu) суды салқындатқышты қолдана отырып, 20^{0} С температурада сақталады.

Импланттау кезінде теріс иондарды пайдалану беттік зарядты бірнеше вольтқа дейін азайтып, төсеніштің бетінде қосалқы электрондар шығарумен теңеседі. Осы кезге дейін ұнтақты және полимерлі материалдарға теріс иондармен имланттау қолданылып келген.

Иондық имплантаудың құрылымы мен жұмыс істеу сызбасы 9-суретте көрсетілген. LaB6 жібіндегі жылу электрондары Хе плазмасын балқытады, магнит өрісімен шектелген және қатты нысанды 200-800 В электрлік ығысу кернеуімен тозаңдатады. Сонымен бірге нысана бетіндегі Сs жабыны теріс иондарды өндіруді күшейтеді және жарық сәулесін арттыруға ықпал етеді.



Сурет 9 – Көп нүктелі магниттік өрістері бар плазмалық тозаңдау кезіндегі ауыр иондардың теріс көзі бейнеленген [108]

Қарқынды теріс иондар 60 кэВ-қа дейін үдетілетін екі электродтармен алынады. Ион көзі бізге дұрыс бағытталған және қарқынды теріс ион шоғырын қалыптастырады. Кеңістіктегі зарядтың әсері мА деңгейіне дейін ағынның ұлғаюында маңызды рөл атқарады. Құрылғыдағы ток тығыздығы 260 мА/см²-қа және дозаның жалпы мөлшері 3×10^{16} ион/см²-ге дейін белгіленді. Үлгі сатысында диаметрі 15 мм және қалыңдығы 0,5 мм болатын белгілі оптикалық маркасы бар (KU-1, 820 ррт OH) кремнийлі шыныдан жасалған төсеніш орналасқан. Көпқабатты мыс маскасы жергілікті сәуле шоғырының қызуы мен зарядталуын болдырмас үшін серіппе арқылы төсенішке ілінген.

Имплантталған аймақ 37 × 2,2 мм дөңгелекті домендерге бөлінген. Импланттау кезінде үлгінің беті мен оның аумағы арнайы камераның көмегімен бақыланады.

Бұл кездегі оптикалық жұтылу мен шағылысу екі сәулелік спектрометр көмегімен 1,4-тен 6,2 эВ аралығында өлшенді және мыс маскасы сияқты бірдей көлемдегі қара парақтармен қапталады [109].

Атқылаушы иондардың модификацияланатын материалдың беткі қабатымен өзара әрекеттесуі кезінде күрделі физикалық үрдістердің бүкіл кешені түзіледі. Иондарды материал бетіне импланттаумен бірге, бетті тозаңдау, радиациялық әсер ететін диффузия, метатұрақты фазалардың пайда болуы, радиациялық бөліну, шашырату, еркін энергияның азаюына байланысты беткі қабаттың құрылымының өзгеруі, қыздырыу сияқты және тағы басқада үрдістер жүргізіледі. Бұл үрдістердің қатынасы импланттталатын иондардың түріне, материал өзгерісіне және өңдеу кезіндегі технологиялық режимдерге байланысты болып келеді.

2.2 Жабындардың құрылымын және құрамын зерттеу әдістері

Бұл бөлімде зерттеу объектілері, сонымен қатар жұмыс істеу салдары, дайындық әдістері, сынақтарды іске асыруға қажетті құралдар мен жабындардың физикалық-механикалық, химиялық қасиеттерін зерттеу әдістері қарастырылады. Сонымен бірге, жұмыста қолданылған құрал-жабдықтарға сипаттама беріледі.

2.2.1 Растрлы электронды микроскопия (SEM)

Растрлы электронды микроскопия – үлгінің бетін сканерлеу, шығарылған қайталама немесе кері шашыраған электрондарды жинау арқылы кескін қалыптастыру үшін жоғарғы энергиялы электрондардың шоғырланған сәулесін қолданатын, өте керемет бейнелеу әдісі.

Көпқабатты жабындының морфологиясы мен микрқұрылымын, сонымен бірге олардың элементтік құрамын, 20 кВ-та жұмыс істейтін JEOL JSM-6010LA InTouchScope көпқұрылымды сканерлейтін электронды микроскопия (SEM) мен энергия-дисперсиялық рентгендік спектроскопия (EDS) көмегімен зерттеулер жүргізілді. Көлденең қимасы бойынша алынған үлгі тегістелініп және жылтыратылып дайындалды. Бұл жұмыстар, яғни жабындының беткі қабаты мен көлденең қимасын зерттеу жұмыстары кезінде жүргізілді. Микроқұрылымды зерттеу үшін қосалқы және кері шашыраған электрондардың режимін, сонымен қатар олардық жинақталған құрылымын қолдануға болады [110].

Бірінші кезеңде үлгіні кесу процесі кезінде болатын зақымдануды жою үшін 60-180 абразивті түйіршікті ұнтақтау керек. Келесі 600 түйіршікті толықтай тегістеу үшін түйіршік саны көбейтілген абразивті қағаз қолданылды. Бұл әрекеттерді қызып кетудің алдын алу үшін және сынамадан алынған бөлшектерді тазалау үшін ылғалды ортада жүргізу керек. Әрі қарай жылтырату 30-0,05 мкм алмаз ерітіндісі бар жылтыр маталарға жүргізілуі тиіс. Үлгіні соңғы жылтыратуды алюминий окисді, кремний ерітіндісі немесе электрлі жылтырату арқылы жасауға болады. Мұқият тегістеу мен жылтыратудың нәтижесінде айна бетіндей жарқыраған үлгі алуымыз керек.

Келесі тәсіл – фокусталған ионды сәуленің көмегімен үлгінің көлденең қимасын дәл етіп алу. Ол 100-200 мкм-ден 1 мкм-ге дейін немесе ені аз және тереңдігі 10-30 мкм болатын үлгінің көлденең қимасын 20 нм-ден жоғары орналасу дәлдігімен қамтамасыз етеді. Бұл әдіс үлгіні қосымша жылтыратуды талап етпейді, талдауды әдетте электронды және иондық бағандары бар қос сәулелі фокусталған иондық сәуленің бірдей ваккумдық камерасында кесілгеннен кейін бірден жүргізуге болады.

Үлгіні дайындау кезінде негізгі талаптар сынаманы дұрыс жасау, микроскоп параметрлерінің дұрыстығын да талап етеді. Бірінші қадам үлгінің үстел бетіне және камераға сәйкес келуін қадағалаймыз. Әдетте, сынама мөлшері 50×50 мм² дейін болуы мүмкін, бірақ жоғары кең ауқымды ұлғайтуға арналған жоғарғы деңгейлі микроскоптар үшін қашықтығы аз болуы мүмкін, тіпті линзаның саңылауына дейін салу керек болады, яғни үлгінің өлшеміне шектеу қояды. Ал, қатты жабындар болғанда, оны ластамайтын немесе бүлдірмейтін әдістерді қолдана отырып, үлгіні мұқият кесу қажет. Үлгіні ультрадыбыстық құралдың көмегімен ацетонда немесе басқада қолайлы еріткіште тазартуға болады [111].

Растрлы электронды микроскопия әдісімен алынған нысан туралы мәліметті [112] ғалымның еңбегінен көре аламыз. Көріністі қалыптастыруда электронды-оптикалық жүйе қолданылмайды, тек сурет ауқымын кеңейту құралдармен жүргізіледі. радиотехникалық Сондықтан құрылғы камерасындағы жұмыс вакуумы 10^{-5} Торр немесе оданда жақсы болуы керек. Үлгі камерасы электронды бағаннан бір немесе бірнеше шектеу саңылаулары мен ашып-жауып тұратын қақпақтарға бөлінген. Бірнеше саңылау байқалған жағдайда, баған жоғарғы вакуумда болған жағдайда микроскопты қолдануға болады, бірақ үлгі камерасы төменгі вакуум жағдайында немесе ылғалды режимде (шамамен 0-3000 Па) болады. Микроскоптың үлгідегі жабынның қандайда бір химиялық элементінің құрамын ғана көрсетіп қоймай, таңдалған химиялық элементтердің үлгі бетімен таралуын зерттеуге мүмкіндік беретін ерекшелігін көреміз.

Сканерлейтін электронды микроскоптарға арналған электронды көздерінің екі негізгі түрі бар: термоэлектрондық және автоэмиссиялық.

Теромоэлектрондық көздерде жіп қолданылатын токтың әсерінен белгі бір температураға дейін қызады, онда сыртқы электрондар шығу кедергісін жеңуге және қатты беттен кетуге жеткілікті энергияға ие болады. Теромоэлектрондық көздегі электрондар барлық бағытта шығарылатындықтан, оларды бір нүктеге бағыттауы қажет. Ол үшін Венельт қақпағы қолданылады. Венельт цилиндрі жіпке қатысты 200-300 В теріс ығысу кернеуімен көзді қоршап, шығарылған электрондарды қақпақ саңылауының үстінде оқшаулайтын итергіш электростатикалық өріс жасайды.

Автоэмиссиялық көздерде электрондардың эмиссиясын тудыратын 10⁵ – 10⁸ В/см күшті электростатикалық өріс қолданылады. Бұл өріс электрондардың шығуына жол ашу үшін қажетті катодтың жұмыс істеу кедергісін азайтады.

Электрондық көздердің үшінші түрі – термиялық және өрістік сәулелену көздерінің артықшылықтарын біріктіретін, Шотткий зеңбірегі немесе термиялық өріс көзі, термоэлектрондық эмиссия депте атайды. Шоткий электрондық көздері суық автоэмиссиялық зеңбіректерге қарағанда қызмет ету мерзімі аз болып келеді [113, 114].

2.2.2 Энергиядисперсиялық рентгендік спектроскопия (EDS)

Бұл әдіс материалдың химиялық құрамы туралы ғана емес, сонымен бірге үлгінің барлық көлемінде материалдың элементтік үлестірулері бойынша да ақпараттарды береді. Энергодисперциялық талдау сканерлейтін электронды микроскоп камерасында энергодисперциялық талдау қондырғысының көмегімен жүргізілді. Бұл әдіс қатты күйдегі үлгінің кішкене бөлігін химиялық талдау әдісі, мұнда рентген сәулесі бағытталған электронды сәулемен қозғалады. Құрал көмегімен үлгіні құрайтын элементтердің массалық және атомдық концентрациясын табуға болады. Осы әдіспен сандық бағалау сынамада пайда болған рентген сызықтарының қарқындылығын эталондық үлгідегі тиісті сызықтардың қарқындылығымен салыстырудан тұрады [115].

Рентгенспектрлік микроталдау қатты дененің 1-50 кэВ энергиясы электрондар шоғырының әсерінен рентген сәулесін шығару кабілетіне негізделген. Атом ядроларымен электронның тежелуіне байланысты үздіксіз сәулелену кезінде кенеттен шыңдар, яғни рентген сәулеленуі пайда болады. Пайда болған әрбір сызық электронның белгілі бір атоммен өзара әрекеттесуі кезінде туындайды, соның нәтижесінде толқын ұзындығын анықтай отырып, нысанда қандай элементтердің болатынын бірден айта аламыз. Мұны екі жолмен қарастыруға болады: энергиядисперциялық спектрометрді немесе толқындық дисперсиясы бар спектрометрді қолдану арқылы жүзеге асады. Толқындық дисперсиясы бар спектрометрде үлгіден шығатын рентген сәулеленуі түсу бұрышына байланысты және Бульф-Брэгг заңына сәйкес толқын ұзындығы бойынша бөлінетін кристалды талдағышқа түседі. Газды ретінде есептегіш детектор қолданылады. пропорционалды Энергиядисперсиялық спектрометрде қатты дене детекторлау жүретін орта болып түсетін келеді. Детекторға сәуле фотоэффект нәтижесінде кремний атомдарымен жұтылады, сонда валентті аймақтардың электрондарымен соқтығысқанда электрондарын жоғалта отырып, оларды өткізу аймағына тарататын рентгендік фотон энергиясы фото және оже-электрондары арқылы тасымалданады [116].

Энергиядисперсиялық рентгендік спектроскопияның талдау аясы үлгіде рентген сәулеленуінен туындайтын тамшы тәрізді аумағының өлшемдерімен анықталады. Бұл аумақтың өлшемдері үдетілген кернеуге, төсеніштің кесілген қалыңдығына және заттың орташа атомдық санына байланысты. JEM-2100-ге полимер құйылған биологиялық материал кескіндерін осы құрылғы арқылы талдау үшін электронды зондтың жақын бұрышын реттеу арқылы оны 1,5-35 нм аралығында өзгертуге болады. Нақты биологиялық үлгіні бұл құрылғымен талдаудың шынайы көрінісі туралы ақпараттар тек тәжірибелік жолмен шешілуі мүмкін [117].

2.2.3 Резерфордтың кері шашырау спектроскопиясы (RBS)

Резерфордтың кері шашырау әдісі – қатты денелерді зерттеудің ядролықфизикалық әдісі, яғни физикалық құбылысты заттың атомдарымен өзара әрекеттесуі кезінде үдетілген бөлшектердің үлкен бұрыштары арқылы серпінді шашырауын зерттеуге негізделген. Бұл әдіс бұрынғы кезде ядролық физикада кері шашыраған бөлшектердің энергетикалық спектрін талдау әдісін пайдаланып, нысананың құрамын анықтаған.

Резерфордтың кері шашырау спектрометриясы элемент тереңдігінің профилін талдау үшін қолданылады. Біздің зерттеу жұмысымызда қалыпты жағдайдағы 1,5 МэВ энергиялы 4He⁺ ионының шоғыры алынған. Мұнда жолақтар сәуле бағытына 165⁰ қашықтықта орналасып, 15 кэВ энергетикалық мүмкіндігі бар детектормен жинақталады. Қабаттардың тереңдігі мен қалыңдығы бойынша элементтердің шоғырлануы CrN және ZrN қабаттары үшін сәйкесінше 5,9 г/см³ және 7,09 г/см³ болатын SIMNRA бағдарламалық жасақтамасымен компьютерлік үлгілеуді қолдану арқылы анықталады.

Резерфордтың кері шашырау әдісінің ерекшеліктеріне тоқталамыз. Бұл әдісті пайдалану сұлбасы [118] ғалымның еңбегінде берілген. Салмағы M_1 , реттік нөмірі Z_1 және энергиясы E_0 үдетілген бөлшектердің шоғыры зерттеу нысанының бетіне жіберіледі. Зерттеу нысаны ретінде массасы мен атомдық саны M_2 және Z_2 -ге тең болатын жұқа қабықша алынуы мүмкін.

кейбір иондар $K_{M2}E_0$ энергиясымен Шоғырдағы беткі жағында шағылысады, ал кейбіреуі нысананың атомдарында шашырап, терең енеді. Мұнда, K_M – бөлшектердің серпімді шашырауынан кейінгі $K_M E$ бөлшектерінің энергиясы M нысананың атомындағы θ бұрышқа оның E соқтығысуына дейінгі мәніне қатынасы ретінде анықталатын кинематикалық фактор. Кинематикалық фактор шашырау бұрышының функциясы екені белгілі. Егер таллау жүргізілетін шоғыр бөлшектерінің энергиясы нысанның артқы бетіне жету үшін жеткілікті болса, онда бұл беттің атомдарымен шашыраған бөлшектер E_1 энергиясына ие болады. Иондар қабықшасынан шашыраған көрініс кері шашыраған бөлшектердің энергетикалық жолақтарының көрінісін береді. Атомдық массасы M_3 -ке тең болатын қабықша бетінде қоспа пайда болса, онда,

кері шашыраудың жолағында $K_{M3}E_0$ энергия аумағында шың пайда болады. $M_3 < M_2$ болғанда шың жолақтың төменгі, ал $M_3 > M_2$ болғанда жоғарғы энергетикалық аумағында орналасады.

Егер талдау жүргізу кезінде бірнеше жүздеген кэВ-тан 2 немесе 3 МэВ-қа дейінгі диапазонда энергиясы бар үдетілген иондарды қолданған кезде шарт үнемі орындалады. Зерттелетін шоғыр энергиясының жоғарғы шекарасы нысана атомдарымен өзара әрекеттесуі кезінде туындайтын резонансты ядролық реакциялардан қорғана отырып, анықталады.

Қосалқы және кері шашыраған электрондардың Эферхарт-Торнли детекторы. Бұл детектор камераның ішіне үлгіні жақын орналастырамыз. Түтік түрінде жасалған суретке түсіргіш сцинтиллятор, оның алдыңғы шеті үлгі бетіне 30 градус бұрыш жасай орналасады. Детектор бейнесі 10-суретте көрсетілген [119].

Детектордың бетін жауып тұратын мыс торлары Фарадей ұяшықтарында -100-ден +300 В-қа дейін ығысу кернеуінің болуы мүмкін. Фотондар фотокөбейткіштің түтікшесінің алдында үлгінің камерсынан тыс орналасқан жұқа фотокатод қабатына енеді. Фотокатод жарықты қайтадан электрондарға айналдырады, содан кейін олар динодты электродтар жиынтығы арқылы өтеді. Детектор үлгінің бүйіріне орналастырылғандықтан, үлгінің беткі ерекшеліктері тиісті аймақтардың бөлінуіне немесе күңгірттенуіне экеледі.



Сурет 10 – Қосалқы және кері шашыраған электрондардың Эферхарта-Торнли детекторының сызбасы [119]

Қосалқы ретті электрондарға арналған шеткі эффектімен біріктірілген, Эферхарт-Торнли детекторымен алынған қосалқы электронды растрлы электронды микроскопы үлгі бетінің топографиясы туралы ақпараттарды береді. Кері шашыраған электрондарды анықтау энергиясы растрлы электронды микроскоп камерасында болатын кез-келген қосалқы электрондарға қарағанда едәуір жоғарғы болады.

Демек, Эверхарт-Торнли детекторының Фарадей жасушасына -100 эВ дейінгі шамадағы теріс ығысуды қолдана отырып және тек кері шашыраған электрондары жинау арқылы электрондардың осы екі түрін ажырату оңайға түседі. Бірақ, стандартты құрамада Эверхарт-Торнли детекторы сәуле мен үлгінің бүйірінде орналасқан кезде, кері шашыраған өте көп электрондарды жинақтау мүмкін емес, себебі кері шашыраған электрондардың сәулеленуінің ең жоғарғы ықтималдылығы электрондардың бастапқы сәулесі бойымен үлгінің бетіне перпендикуляр бағытта орналасады.

Осылайша, электронды сәулеге мүмкіндігінше жақын орналасқан басқа кері шашыратқыш электрон детекторы қажет. Бұны үлгі бетіне жақындатуға және үстінен жылжытуға болатын және жиналған кері электрондардың мөлшерін көбейтуді Эверхарт-Торнли детекторының көмегімен жүзеге асыруға болады [120].

2.2.4 Жарықтандырғыш электронды микроскоп (ТЕМ)

Жабынның ішкі құрылымын зерттеу жарықтандыратын электронды микроскопия көмегімен жүзеге асырылды. Жабынды зерттеуге дайындау жоғарғы энергиялы ион сәулесімен жабынның бетінен және көлденең қимасынан қабықшаны кесіп алу арқылы жүзеге асады. Жұмыста жарық түсіретін электрондық микроскопия көмегімен талдау жүргізу 200 кВ-та жұмыс істейтін JEOL JEM-F200 S/TEM құрылғысының көмегімен жүзеге асырылды. энергия-дисперсиялық спектроскопиялық талдауға Бұл құрылғы және элементтік карта жасауға арналған 100 мм²-ты JEOL кремний детекторымен жабдықталған. Жарықтандыратын электронды микроскопия көмегімен талдау жүргізу үшін, үлгінің кесілген бөлігінің көлденең қимасының қалыңдығы 100 мкм-ге жеткенге дейін механикалық жылтырату мен тегістеуді қолдана отырып дайындалады. Әрі қарай 5 кВ соққы пайда болғанға дейін, 3 кВ-ты 30 минут ішінде және соңғысы 1 кВ-ті 15 минутта аргонды ионмен жылтырату іске асырылады [110, б. 368].

Жабынлы кремний ионымен импланттаудан кейінгі зерттеулер. Жарықтандырғыш электрондық микроскоптың электронның жұмысы толқындық табиғатына негізделген. Оптикалық линзаның көмгі арқылы жарықтың сынуы мен бағытталуы сияқты, электронды шоғырды да магниттік немесе өріске бағыттауға және ауытқытуға болады. Жарықтандырғыш электронды микроскоп (TEM) көмегімен зерттеу жүргізу үшін, FEI Xe (FIB) плазмасына бағытталған иондық сәулені қолдана отырып, үлгілер дайандалы. Үлгіні ТЕМ-мен зерттеуге дайындық алдында, яғни оны кесу кезінде бетіне зақым келтірмес үшін 10 нм қалыңдықтағы көміртекті қабықша қолданылды. Оны жағылғаннан кейін беткі қабатына бірден шығарып тастады да, молибденнен жасалған ТЕМ торына Рt-ды дәнекерледi. Соңында үлгiнiң соңғы қалыңдығын азайту және қалған аморфты беттегі зақындануды жою үшін Fischione Model 1040 Nanomill көмегімен Ar⁺ ионын ұсақтауды қолдану арқылы

жүргізілді. Кең ауқымды көрініс беретін ТЕМ (HRTEM), энергия дисперциялық спектроскопия (EDS) және жоғары бұрышты сақиналы қара өрісті (HAADF) зерттеу JEOL F200 микроскопында (200 кВ үдеткіш кернеуде жұмыс істейді), 100 мм² (EDX) JEOL энергиялық дисперсиялық рентген спектрометрімен жабдықталған құралдармен зерттеу жұмыстары жүргізілді. Сандық талдау Thermofisher Pathfinder бағдарламалық жасақтамасында Cliff-Lorimer әдісін қолдану арқылы жүргізілді.

Құрылғының жұмыс істеу жүйесінің сызбалық көрінісі [121] ғалымның еңбегінде көрсетілген. Кескін электронды шоғырдың талданатын үлгі арқылы өтуіне байланысты қалыптасады. Бұл кезде жылдам электрондар қолданылады, оны алу үшін 100-200 кВт-қа дейінгі үдетуші кернеу жұмсалады. Құрылғының көмегімен материалдың кристалды торын тікелей бақылауға, кристалды тордың жекелеген жазықтарының кескінін алуға жағдай тудырады. Жарықтандырғыш электронды микроскоптың арқасында жазықтықаралығының ең аз қашықтығын 0,1-0,2 нм-ге дейін алуға болады.

Сонымен бірге, қазіргі кезде жаңа буынды арнайы оптиканы қолдана отырып, яғни кескінді қалыптастыру оның әрбір бөлігін зерттеу арқылы іске асырылады.

2.2.5 Рентгендік фазалық талдау (XRD)

Қатты дененің кернеулік күйін зерттеу әдістерінің бірі – рентгенді дифракциялық әдіс болып келеді. Бұл әдіс нысан бетінің әрбір нүктесіндегі кернеуді анықтауға мүмкіндік туғызады. Рентгенді әдіспен деформацияны анықтау қатты дененің беткі күйін болжауға мүмкіндік береді, себебі деформация қалыңдығы жуық шамамен 10 мкм болатын жабынның беткі қабатына тәуелді [122].

Улгілердің фазалық құрамы мен құрылымына талдау жасау Брэгг-Брентано геометриясындағы HyPix-400-дік 2 D детекторымен Сu-Кα сәулеленуі бар Rigaku SmartLab рентгендік дифрактометрмен жүргізілді (9 кВт айналмалы анодпен, 45 кВ кернеу және 200 мА токпен). Дифракция бұрышы 20 ⁰С-тан 120 ⁰С-қа дейін ауытқып, ал кескінді алу жылдамдығы 0,5 ⁰/мин аралығында өтті. Фазаны сәйкестендіру, ең жоғарғы шыңды анықтау Crystal Impact және Rigaku SmartLab Studio бағдарламалық жасақтамаларымен іске асырылды. Сонымен қатар, Halder-Wagner әдісі бойынша рентгендік деректерді қолдану арқылы кристалиттің орташа мөлшері мен тордың деформациясы анықталды.

Көпқабатты жабынды теріс ионмен импланттауға дейінгі және кейінгі рентгендік дифракциялық (XRD) фазалық талдау кернеуі 40 кВ радиациялық түтікте және 15 мА ток кезінде Си-Ка ($\lambda = 0,15406$ нм) жабдықталған Брэгг-

Брегт-Бретано θ-20 дифрактометрінде (RINT 2500 MDG, Rigaku, Жапония) жүргізілді. Түйіршіктің орташа мөлшері 0,05 ⁰С-қа құралды кеңейтіп, реттеу арқылы Шеррер теңдеуі бойынша есептелді [123].

Қатты дененің кернеулік күйін зерттеу әдістерінің бірі – рентгенді дифракциялық әдіс болып келеді. Бұл әдіс нысан бетінің әрбір нүктесіндегі кернеуді анықтауға мүмкіндік туғызады. Рентгенді әдіспен деформацияны анықтау қатты дененің беткі күйін болжауға мүмкіндік береді, себебі деформация қалыңдығы жуық шамамен 10 мкм болатын жабынның беткі қабатына тәуелді. Вульф-Брэгг теңдеуі арқылы есептеулер жүргізілді [124, 125]:

$$2d_{HKL}\sin\theta = n\lambda \tag{1}$$

мұндағы θ – сырғанау бұрышы;

 λ – толқын ұзындығы;

n – реттік сандар.

Рентгендік көрсеткіш рентгенограмманың әр сызығындағы интерференцияның барлық индекстарын анықтауды көздейді. Кристалдардың рентгендік көрсеткіші түзілген бүрыштарға байланысты әртүрлі қатынастарға негізделген.

Мысалы, текшелік тор үшін:

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta_i} \sqrt{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2}$$
(2)

Әрбір сызықтың интерференция индекстерін қалыптастыру үшін мына қатынас қолданылады:

$$Q_{i} = \frac{\sin^{2}\theta_{i}}{\sin^{2}\theta_{1}} = \frac{H_{i}^{2} + K_{i}^{2} + L_{i}^{2}}{H_{1}^{2} + K_{1}^{2} + L_{1}^{2}} = \frac{d_{H_{i}K_{i}L_{i}}^{2}}{d_{H_{1}K_{1}L_{1}}^{2}}$$
(3)

Мұнда Q_i – ең кіші θ бұрыштағы сызық. Сондықтан да рентгенограмманың барлық сызықтары үшін өсу ретімен Q_i қатынасының қатарын анықтай отырып, тордың түрін, интерференция индекстері мен элементар ұяшықтардың қатарын анықтауға болады.

Жабынның фазалық құрамын зерттеу әрбір кристалды заттың (фазаның) белгілі бір кристалды торының болуына негізделген, бұл өзара жазықтықтар арасындағы d_{hkl} жиынтығымен сипатталады [126].

Сапалы фазалық талдау әдістерінің келесі бір түрі, ол зерттелетін эталондық үлгінің жазықтықаралық қашықтығы мен қарқындылығын салыстыру болып табылады. Бұл ретте JCPDS-ASTM картотекасы кеңінен қолданылады.

Рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия әдісіде үлгілерді зерттеуде қолданылды. Бұл әдістің ерекшелігі – беткі қабаттарды зерттеу мүмкіндігі жоғары. Талданатың қабаттың қалыңдығы серпімді емес соқтығысуларға қатысты фотоэлектрондардың орташа бос жүру ұзындығымен анықталады, металдар үшін 0,5-2,5 нм және органикалық металдар мен полимерлер үшін 4-10 нм болып келеді. Сондай-ақ үлгінің жергілікті электрондық тығыздығы мен химиялық құрамын зерттеуге болады. Әдіс фотоэффект құбылысына, яғни үлгінің рентгендік сәулеленуді сіңіріп, фотоэлектронды шығаруға негізделген. Барлық химиялық элементтер атом құрылымымен ерекшеленеді деген болжам бойынша спектрге сапалы талдау жасалады. Зерттелетін үлгі атомдарындағы электрондардың байланыс энергиясын өлшеу арқылы атомның электронды құрылымы туралы ақпарат алуға болады, сонымен бірге сол арқылы химиялық элементтер анықталады [127].

2.2.6 Екінші ретті масс-спектрометрия (SIMS)

Екінші ретті иондық масс-спектрометрия көмегімен элементтердің таралу тереңдігін анықтау үшін жүргізілген талдау 5 кэВ энергиялы O_2^+ иондық сәулесінің көмегімен іске асырылды. Негізгі құрал ретінде IG20 иондық зеңбірегімен және 9 мм Maxim HAL-7 квадропульдік масс-анализаторымен жабдықталған Hidden SIMS қолданылды. Бұл O_2^+ ион шоғырының энергиясы вакуум камерасындағы қысымды 1×10^{-8} Торр өлшеміне дейін жеткізу үшін, қосымша тағы 2 кэВ оттегі энергиясы берілді.

екінші ретті иондық масс-спектрометрия қатты денелердің Негізінен беткі қабатын зерттейтін физикалық әдістердің бірі. Алынған жабынды талдау жоғары вакуумда іске асырылады. Жабынды энергиясы 0,1-100 кэВ болатын бастапқы иондардың сәулесімен атқылай отырып, жұмыс жүргіземіз. Жабын бетіне келіп түскен алғашқы иондар екіншілік бөлшектерді ұшырып шығарады. Келіп түскен бөлшектердің 5 пайыздан кемі иондалған күйде беттік қабаттан шығып кетеді де бұл иондар фокусталады және масс-анализаторға келіп түседі, онда олар массасы мен зарядына қарай бөлінеді. Содан кейін әрі қарай екіншілік иондардың тогының қарқындылығын тіркеп отыратын детекторға келіп түседі де, жалғанған компьютерт экранына ақпаратты шығарады. Бұл масс-спектрометрияның өзгеде физика-химиялық әдістерден ерекшелігі бар, ол масс-спектрометрияда заттың тиісті өз бөлшектерімен жұмыс жасайды, ал басқалары оптикалық, рентгендік әдістер сәулеленуді тіркейді немесе энергияны молекулалар немесе атомдармен жұтылуын тіркеп отырады.

2.2.7 Молекулалық динамика әдісі

Молекулалық динамика әдісі алғаш рет осы ғалымның еңбегінде сипатталған, онда 256 бөлшектен (қатты сфералар) тұратын үш өлшемді бір құрылымды жүйе зерттелген. Молекулалық динамика әдісі кристалдардағы ақауларды зерттеуде кеңінен қолданылып келеді. Оның көмегімен әртүрлі ақаулардың құрылымын, энергиясы мен кернеуін, яғни бос орындарды, атомдардың аралық торабын, дислокацияны, орау ақауларын, түйіршік шекараларын анықтауға болады. Сонымен бірге, қатты денелердегі иілгіш деформация, сыну, диффузия және тағы басқада процестерді молекулалықүлгілеуді қолдану арқылы зерттеу кеңінен динамикалық тараған. Нанобөлшектер мен кластерлердің құрылымы мен қасиеттерін зерттеуге мүмкіндік беретін фазалық түрлендірулерді, қатты денелер бетінде болатын процестерді зерттеуге мүмкіндігін атам өткен жөн.

Молекулалық динамика әдісі дифференциалдық теңдеулер жүйесінен, айырмашылығы бар әртүрлі сызбалардан тұратын, атомдар арасындағы өзара әсерлесу потенциалынан, бастапқы және шекаралық шарттардан құралған математикалық үлгіге негізделген [128]

Гетероқұрылымдар үшін ZrN/CrN/Zr/Cr молекулалық динамика аясында «молекулалық динамика әдісі» үлгілеу кейіннен Zr мен Cr қабттарынан құралған статикалық релаксациямен жүргізіледі [129]. Zr мен Cr қабықшаларының құрылымын анықтауда ZrN мен CrN фазалары үшін

52

молекулалық динамика әдісі бойынша есептеулер жүргіздік. Атом құрылымының үлгісі шекті шарттарды қолдана отырып, Quantum ESPRESSO-5.0.2 бағдарламалық жасақтама көмегімен құрылған [99, б. 3].

Алмасу корреляциялық энергисы мен потенциалын анықтау үшін Пердью, Берк, Ернзергоф (РВЕ) жалпыланған градиенттік жуықтау (GGA) қолданылды [130].

$$E_{\rm XC}^{\rm GGA} = \int d^3 r \rho(r) \in_{\rm X}^{\rm unif} (\rho) F_{\rm XC} (r_{\rm S}, \zeta, s), \tag{4}$$

мұнда, $\rho(r)$ - жалпы тығыздығы;

$$\begin{split} k_{F} &= \left[3\pi^{2}\rho(r) \right]^{1/3} - \text{жергілікті } \Phi \text{ерми толқынының тығыздығы;} \\ F_{XC}(r_{S},\zeta,s) - күшейтетін фактор; \\ \zeta &= (p^{\uparrow} - p_{\downarrow})/p - \text{спиннің салыстырмалы поляризациясы;} \\ r_{s} &= \left[(\frac{4\pi}{3})\rho(r) \right]^{1/3} - 3$$
ейтцтің жергілікті радиусы; s &= |\nabla \rho|/(2k_{F}\rho) - тығыздықтың өлшемсіз градиенті.

Толық энергияның жинақталу өлшемі $1,36 \times 10^{-5}$ эВ-ті құрады. Конвергенцияны жеделдету үшін енінің меншікті мәні $\sigma = 0,272$ эВ болатын Гаусс функциясы арқылы жүзеге асырылды. Бастапқы гетероқұрылымдар негізгі векторларды оңтайландыру және Бройден-Флетчер-Гольдфарб-Шани (BFGS) алгоритімі арқылы супертордың ішіне атомдарды орналастыру арқылы іске асырылды [131]. Алғаш рет релаксацияланған құрылымдардың есептеулері 1400 К температурада элементтер ұяшықтың бекітілген параметрлерімен және көлемімен 1,7 пс ішінде жүргізілді. Жылдамдықты үнемі қайта есептеп отырудың арқасында, температура тұрақты болып, молекулалық динамиканы есептеудің әр кезеңінде толық энергияның өзгеруі бақыланды. Барлық құрылымдар 1 пс ішінде тепе-теңдік күйіне жетті.

Молекулалық динамиканы үлгілеуде энергия 408 эВ және Бриллюэн аймағының ортасындағы бір k-нүктесi қолданылды. Бұл тәсiлдiң түсiндiрмелерi жұмыста көрсетiлген [132].

2.3 Жабындардың физикалық-механикалық қасиеттерін анықтау әдістері

Наноқұрылымды материалдарды зерттеу мен дамыту керемет физикалықмеханикалық қасиеттері бар жаңа қорғаныс жабындарын дайындауға мүмкіндік беретін материалтанудың болашағы зор бағыты болып табылады. Жабындардың микроқаттылық пен наноқаттылыққа сынау және жабынның адгезиялық беріктігін анықтауда жүргізілген әдістер қарастырылды.

2.3.1 Көпқабатты жабынды микроқаттылық пен наноқаттылыққа сынау әдістері

Қаттылық – шаршау мен тозуға төзімділігімен қоса, металдар мен қорытпалардың кеңінен қолданылатын механикалық сипаттамаларының негізі болып келеді. Бұл кездегі қаттылыққа сынау материалдардың механикалық қасиеттерінің жоғарғы сезімталдығымен және біраз уақыт ішінде сынауды жүргізуге болатындығының арқасында өзге әдістерден ерекшеленеді.

Микроқаттылықты (HV) өлшеу HMV-G сериялы Виккерстің қаттылық сынағының көмегімен жүзеге асты. Жабынға түсірілген жүктемелер: 980.7, 4.903, 9.807 және 19.61 Н. Әрбір үлгі үшін кем дегенде 10 рет өлшеу жүргізілді. Осы әдісті қалыңдығы аз, әрі жұқа, жоғарғы қаттылыққа ие болып келетін жабындардың қаттылығын анықтауда қолданады. Виккерс бойынша қаттылық саны HV өлшенген d шамасының мәні арнайы берілген кестелерден алынады (өлшемі миллиметр).

Зерттеуге қосымша жабындардың беткі қабатын нанотқаттылығын сынау Бирковичтің үш қырлы пирамидалы инденторына негізделген. Бұл төрт бетті бір нүктеге келтіруге жол бермейді және 100 нм-ге кем шыңның радиусын дөңгелектеп алуға мүмкіндік береді. Сонымен бірге, бұл әдіс нано көрсеткіште, тіпті атомдық деңгейде физикалық-механикалық қасиеттерін зерттеуге мүмкіндік тудырады [133].

Материалдың серпімділік модулі келесі қатынаспен анықталады [134]:

$$E_{\rm r} = \frac{1}{2} \frac{\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}h}}{\sqrt{A_{\rm C}/\pi}},\tag{5}$$

мұнда *Р* – инденторға түсірілетін жүктеме; *h* – индентордың ену тереңдігі, *A_c* – индентордың геометриялық көрсеткіші.

Егер идеал индентор болған жағдайды оның геометриялық көрсеткіші *A*_c формуласы арқылы есептелді [134]:

$$A_{\rm C} = 3\sqrt{3}h^2 \tan^2\theta = 24,5h_{\rm p}^2 \tag{6}$$

мұнда $\theta = 65,3$ - индентордың жоғарғы жағындағы жарты бұрыш; h_P – индентордың ену тереңдігі.

Үлгінің серпімділік модулі (*E*_s) қатынасынан алынады [135]:

$$\frac{1}{E_{\rm r}} = \frac{1 - V_{\rm S}^2}{E_{\rm S}} + \frac{1 - V_{\rm i}^2}{E_{\rm i}} \tag{7}$$

мұнда Е_i - индентордың серпімділік модулі,

υ_s и υ_i -үлгі мен индентор үшін Пуассон коэффициентінің қатынасы. Үлгінің қаттылығы мына фомуламен анықталды [136]:

$$H = \frac{F}{C(h)\left(h - \varepsilon \frac{F}{S}\right)^2} \tag{8}$$

мұнда C(h) - форма коэффициенті, ол Беркович инденторы үшін 24,5-ке тең;

F - инденторды басу күші;

S – аудан;

ε – эпсилон-фактор.

Оливер мен Фар әдісінің көмегімен «Hysiton ΤI 950 TriboIndenter/Nanoindenter» наноқаттылықты өлшеу жүргізіледі. Түсірілген ең жоғарғы жүктеме 10 000 мкН болды [137]. Көмпьютерлік жасақтаманы параметрлері белгіленеді, пайдаланып, жуктеме, сынак яғни жуктеу жылдамдығы, жүктемені көтеру уақыты мен түсіру жылдамдығын анықтауға болады.

Наноиндентометрлер мен атомдық күш микроскоптарында түйіндер жиынтығы мен олардың функциялары мен өзара байланыстары ұқсас болып келеді. Индентор арқылы зерттеулерде кинетикалық диаграмма жазылады, сонымен қатар қаттылығы мен Юнг модулі анықталады. Бұл әдіс жұқа беттік қабаттарының механикалық қасиеттерінің микромеханикалық сипаттамаларын және құрылымдық сезімталдығын зерттеуде пайдаланылады. Құрылғы датчигі бір-бірінен 200 мкм қашықтықта турған екі шыны пластина арасында орналасады. Өзектің төменгі бөлігінде Берковичтің үш қырлы инденторы бекітілген, ал жоғарғы жағында катушка орналасады. Катушка тұрақты магнитке орналастырылған, бұл кезде индуктивтілік катушкасы арқылы токты өткізу кезінде индентор магнит өзегінен итеріледі де инденторға жүктеме салынады. 0-ден 150 мН-ге дейінгі диапазонда ток пен жүктеме арасындағы байланыс сызықты болып табылады, бұл инденторға қоса берілген күшті бақылауға алады. Сынау кезінде аспап үш параметрді, яғни жүктемені, индентордың қозғалысы мен уақытын белгілеуге мүмкіндік тудырады. Ізді салу тереңдігін өлшеу дәлдігін 0,04 нм, инденторға түсірілген жүктеме 75 нН құрайды. Құрылғы жүктеменің үш өлшемін және 1 секундта индентор ұшының жылжуын анықтайды.

2.3.2 Көпқабатты жабынның адгезиялық беріктігі

Көпқабатты наноқұрылымды жабындардың адгезиялық беріктігін анықтау «PEBETECT» CSM Instrument скретч-тестердің көмегімен жүргізілді. Оптикалық микроскоп орнатылған бұл склерометр әдісі наномеханикалық сынақтар жүргізуде жұқа қабықшалар мен жабындылар бетінің қасиеттерін зерттеуде, яғни адгезия, сынау, деформация, сызат түсіру арқылы қабаттардың орнықтылығын анықтауда қолданылды.

Техникалық сипаттамалар 0,5-тен 200 Н дейінгі диапазондағы жүктемде, үйкелісті тудыратын ең жоғарғы күштің мәні – 200 Н, сызаттың ең жоғарғы ұзындығы – 70 мм, сызу (тозу) жылдамдығы 0,4-тен 600 мм/мин-қа дейін, индентордың ең жоғарғы ену тереңдігі – 1 мм, микроскоптың үлкейтілуі 200х, 800х-ті құрады. Бұл құрылғы сандық бейнбақылаумен жабдықталған.

Үлгіні үстелге орната отырып, қисықтық радиусы 200 мкм болатын «Роквелл С» түріндегі алмазды сфералық инденторды үлгі жазықтығына перпендикуляр орналастырамыз. Нақты нәтижелер алу үшін әрбір үлгіге бес сызаттан салынды. Берілген жылдамдықпен және үздіксіз салынып отырған жуктемемен индентордың жылжуы кезінде бірнеше датчиктер көрсеткіштерін компьютерге Scratch Software бағдарламасының көмегімен жазып аламыз. жабынның адгезиялық немесе когезиялық Сонымен бұзылуы сынак нәтижесінен кейін сандық камерамен жабдықталған оптикалық микроскоптың көмегімен анықталады. Сондықтан, жабынның бұзылуына әкелетін ең аз Сынақ жүргізерде жазылған жүктеме анықталды. әртүрлі сынамалы параметрлердің үйлесуі зерттеу әдістемесінің сенімділігі мен жүргізілген сынау нәтижелерінің дұрыстығын нақтылайды. Алайда, үйкеліс коэффициентінің өзгеруі бойынша жабынның толық бұзылуын анықытау оңай емес [138].

2.3.3 Көпқабатты жабындардың тозуға төзімділігі

Триботехникалық сипаттамаларды анықтау үшін SMTS-2 қондырғысы қолданылады. Алынған жабындар мен жабынсыз үлгілерге техникалық вазелинді пайдаланып отырып, «цилиндір жазықтығы» сызбасы бойынша тозуға төзімділігі анықталды. Сынақ жүргізу барысында үлгі үйкелісті автоматтандыру машинасынан алынбайды. Канавканың ені мен тозу аймағындағы ұзындығы өлшеу дәлдігін 0,025 мм шамасында қамтамасыз ететін Бринелл МПБ-2 микроскопының көмегімен жүзеге асады.

Үйкеліс коэффициенті мен нитридті жабындардың тозуға төзімділігі әртүрлі температурада үйкелісті автоматтандыру машинасында (Tribometer CSM Instruments) «шар-диск» сызбасын қолдану арқылы жүргізіледі [139].

Зерттеу барысында тозған бұйымдарға, сонымен бірге зерттелетін жабындылардың бетіндегі тозу ойықтарының құрылымын зерттеу мен шариктегі тозу дақтарының өзгерісін анықтау арқылы талдау жүргізілді. Тозу ойықтарының тігінен қимасын өлшеу профилометрде төрт диаметрлі және ортогональды қарама-қарсы аудандарға жүргізілді, одан әрі ойықтың тереңдігі мен көлденең қимасының орташа мәні есептелді. Арнайы функциялар профильдің тік және көлденең кескінін алуға және оның бөлімдерін толығырақ зерттеу үшін ұлғайтып көруде, сонымен қатар толқындылығы мен бұдырлығын есептеуге мүмкіндік туғызады. Шариктердегі жабынның тозуы мен тозу дақтарының құрылымы Olympus GX51 оптикалық инверттелген микроскоп пен Quanta 200 3D ионды-электрондық микроскопында зерттеледі. Жүргізілген сынамалар нәтижесінде жабындысы бар үлгінің тозу факторын және шариктің статистикалық сипаттамасын төмендегі формулалар көмегімен аламыз [140]:

$$W = \frac{V}{Pl} \tag{9}$$

мұнда W – тозу факторы [мм³/H·м]; V – алынған материалдың көлемі [мм³]; P – жүктеме [H]; 1 – тозу жолы [м]. Шариктің тозу диаметрі Olympus GX71 оптикалық микроскоптың көмегімен анықталады, шариктегі алынған материалдың көлемі келесі формуламен есептелінді:

$$V_{\emptyset} = \pi h^2 \left(r - \frac{1}{3} h \right) \tag{10}$$

мұнда h = $r - \sqrt{r^2 - (d/2)^2}$ сегментінің биіктігі; d – тозу диаметрі; r – шариктің радиусы [140].

Бөлім бойынша қорытынды

Әдебиет деректеріне сүйене отырып, Сr, Zr элементтерін нитридті жабынның құрамдас бөлігі ретінде таңдау мақсаты анықталынды. Құраушы элементтердің ерекшеліктерін ескере отырып, CrN/ZrN/Cr/Zr негізіндегі нитридті жабындарға вакуумды-доғалы тұндыру әдісін қолдану кезінде оңтайлы физикалық параметрлер таңдалды. Жабын бетінің морфологиясының, элеметтің құрамының өзгеруін және оның тереңдігі бойынша таралуын, тұндыру тәртібіне байланысты қрылымдық-фазалық өзгерістерін талдауға мүмкіндік беретін зерттеу әдістерінің жиынтығы қарастырылды.

Жабынды ионмен импланттауда қолданылатын имплантер қондырығысының жұмысы қарастырылды. Физикалық-механикалық қасиеттерін анықтау үшін микроқаттылықты және наноқаттылықты анықтау, сонымен қатар жабындыны физикалық-механикалық пен трибологиялық сынақтардан өткізу әдістері қарастырылды.

З CrN/ZrN/Cr/Zr НЕГІЗІНДЕГІ НАНОҚАБАТТЫ КОМПОЗИЦИЯЛЫҚ ЖАБЫННЫҢ ЭЛЕМЕНТТІК ЖӘНЕ ФАЗАЛЫҚ ҚҰРАМЫ

Диссертациялық жұмыс бойынша алдыға қойылған міндеттерді орындау мақсатында CrN/ZrN/Cr/Zr көпқабатты жабынды вакуумды ионды-плазмалық әдіспен тұндыру атты өнертабысқа патент алынды [141]. Бұл өнертабысты қолданудың техникалық нәтижесі өлшемдері бірнеше нанометрден ондаған нанометрге дейін нанокристалды түйіршіктері бар қатты көпқабатты жабынды қолдану арқылы металл өнімдерінің тозуға төзімділігін арттыру болып табылады.

Бұл өнертабыстың негізгі мәні хром және цирконий нитридтерінің ауыспалы қабаттарынан және Сr, Zr металдарынан тұратындығымен, тозуға төзімді жабынды алу доғалы буландырғыштардың көмегімен вакуумдық ионды-плазмалық тұндыру әдісі арқылы алынуымен ерекшеленеді, яғни жабын CrN/ZrN/Cr/Zr қабаттарының наноөлшемді архитектурасынан құралады. Мұнда алынған хром нитридінің қалыңдығы Сr металл қабатының қалыңдығынан 1,5-2 есе, ал цирконий нитриді Zr металл қабатының қалыңдығынан 2,5-4 есе үлкен, сонымен бірге жабынды тұндыруда кем дегенде екі доғалы буландырғыш (катод) қолданылады және сол катодтардың біріншісінде цирконий, ал екіншісінде хром орналасады.

Көпқабатты жабындарды тұндыру «Булат-6» қондырғысы арқылы хром мен цирконий катодтарын вакууды-доғалық буландыру (Arc-PVD) арқылы іске асырылады. Тұндыру әдісі қабаттың қалыңдығына байланысты алдымен 30-40 секунд аралығында цирконийдің бірінші катодында жүреді, содан кейін камераға азот газы (реакциялық газ) жіберіледі. Әрі қарай азот газы камераға жіберілген соң үлгі 180 ⁰С-қа айналады және 30-40 секунд аралығында Сг катоды жұмыс істей бастайды. Содан кейін, камераға азотты беру тоқтатылады да, 10-20 секунд бойы Cr қабаты жағылады, әрі қарай үлгіні айналдырады да келесі 20-30 секунд бойы Zr катодын іске қосады (Zr қабаты жағылады). Осылайша, тұндыру уақытын 10 секундтан 40 секундқа дейін белгілеп, қабаттың қалыңдығын 10 нм өлшемнен 1000 нм өлшемге дейін өзгерте отырып, бізге қажетті құрылымы бар жабын алынады. Бұл цикл бізге қажетті 5-10 мкм калындығын алу ушін бірнеше рет кайталаналы. жабын Булат-6 қондырғысының камерасындағы азоттың жұмыс қысымын өзгертіп, фазалық және элементтік құрамын таңдай отырып, жабынның бізге қажетті қасиеттерін, мысалы, қаттылық пен серпімділік модулін алуға болады.

Төсеніштегі теріс потенциалдың мәнін -50 В-тан -200 В-қа дейін өзгерту арқылы плазмалық ағынның энергиясы мен жабындағы ішкі макро- және микро кернеулерді өзгертіп отырамыз. Жабын қабаттарындағы нитридтерге 5 нм өлшемнен 100 нм өлшемге дейін, ал металды қабаттарға Cr/Zr 3,5 нм өлшемнен 45 нм өлшемге дейін әртүрлі қалыңдықты бере отырып, жабынның бізге қажетті соғу тұтқырлығы, тозуға төзімділігі және жоғары температурада тотығуы сияқты қасиеттерін қамтамасыз ете аламыз. Осындай біріктірілген тұндыру нәтижесінде 280-320 ГПа жеткілікті төмен серпімділік модулімен жабынның қаттылығы 29-35 ГПа өлшемге дейін артатындығын көреміз. Жалғыз қабатты CrN немесе ZrN жабындарының қаттылығының орташа мәндерімен салыстырғанда CrN/ZrN/Cr/Zr жабыны 28,6 ГПа-ға дейін едәуір жоғары қаттылыққа ие болады. Бұл CrN және ZrN жеке қабаттарының орташа мәннен сәйкесінше 60 % және 20 % жоғары болып келеді. Құрылымы (Me1/Me2)/(Me1/Me2) құралған көпқабатты жабын қорғаныш жабындарының коррозияға төзімділігін арттыру сияқты өзгеде артықшылықтарын дамытуға жол ашуы мүмкін.

Ұсынылған әдістің бұрыннан белгілі әдістермен салыстырғандағы артықшылығы құрылымның жоғары деңгейі, жабынның жоғарғы сапасы мен қабаттар арасында бағаналы құрылымды қалыптастыру болып табылады.

3.1 Көпқабатты жабындардың RBS, EDS, STEM көмегімен алынған элементтік профильдері мен құрамы

Жұмыстың максаты CrN/ZrN/Cr/Zr жабынның нанокомпозитті құрылымын кремний ионымен кейінгі зерттеу және импланттаудан наноқұрылымды жабындағы микрсегрегация мен диффузия процесін зерттеу болып табылады. Нанокомпозитті CrN/ZrN/Cr/Zr жабынның құрылымын жоғарыдағы әдістердің көмегімен зерттей отырып алынған нәтижелер жарияланған мақалаларымда қарастырылған [142].

Жабынды импланттауға дейінгі алынған нәтижелерді қарастырамыз. CrN/ZrN нитриді мен Cr/Zr таза металдарды алмастыру арқылы алынған мультиқабатты қабықшалардың микроқұрылымының қалыптасу принциптері және наноқұрылымды жабынның қасиеттерін зерттеу бойынша жұмыстар жүргізілді. Сонымен бірге, тұндырылған жабындардың беріктігін арттыру физикасын жақсы түсіну үшін молекулалық динамика әдісі бойынша есептеулер жүргізілді. Әр модуляция кезеңінде 7 металл мен 40 нитридті қосқабаттардан тұратын жабынның ерекше құрылымы алынды, бұл алынған жабын қабаты әрі қарай зерттеу жұмысына қолданылды. Зерттеу жұмысымызда әр модуляция кезеңінде алынған металды қосқабаттың қалыңдығы 16 нм өлшемді, ал нитридті қосқабаттың қалыңдығы 25 нм құрады.

Жоғарыда көрсетілген жабынды зерттеуге арналған заманауи эксперименттік талдау әдістерін, ЯҒНИ жоғарғы ажыратылымдығы бар жарықтандырғыш электронды микроскопия (HRTEM), рентгендік (XPS), иондық фотоэлектрондык спектроскопия екінші реттік массспектрометрия (SIMS), сканерлеуші және жарықтандырғыш электронды микроскопия (STEM), Резерфордтық кері шашырау спектроскопиясы (RBS), рентгендік (рентгендік-құрылымдық талдау), дифракция (XRD) наноқаттылықты, микроқаттылықты өлшеу, тозуға және үйкеліске арналған сынамаларды қолдана отырып, алынған нәтижелерге талдау жұмыстарын жургіздік (11-сурет). Зерттеліп отырған үлгі бетінің CrN/ZrN/Cr/Zr морфологиясы 11 (а)-суретте көрсетіген. Растрлы электронды микроскоп (SEM) көмегімен алынған зерттеу нәтижесінен жабынның беткі қабатында ақаулардың

59

пайда болғанын көреміз. Шектері нақты көрсетілген терең емес кратерлер бар екенін көрсетеді, олардың көпшілігінде кішігірім (шұңқырлар) құрылымдардың шыңдары көрініс табады. Үлгінің бетіндегі есептелген кратерлердің орташа мөлшері шамамен 1,5-2 мкм мөлшерін құрайды. Бұл кездегі түйіршіктердің таралуы бойынша толығырақ (диаметрі бойынша) мәліметтерді 11 (б)-суреттен көруге болады. Ал, 11 (а)-суреттен көрініп тұрған ақ бөлшектер, бұл вакуумдық камерадағы бөгде бөлшектер немесе үлгіні зерттеу кезінде камерада қалып қойған шаң-тозаң болуы мүмкін. Arc-PVD нәтижесінен тұндыру қондырғысында орнатылған арнайы сүзгі жүйесіне үлгінің SEM микрофотосуреттерінің қарамастан, беткі және көлденең кималарында көрінген бірнеше микротамшылардың косылыстарының түзілгенін көруге болады [143].



a) SEM – үлгі бетінің бейнесі, б) беткі қабатта таралған түйіршіктердің өлшемі

Сурет 11 – CrN/ZrN/Cr/Zr жабынның бетіне SEM көмегімен жүргізілген зерттеу нәтижелері

Энергия-дисперсиялық спектроскопия (EDS) көмегімен жабын бетінің элементтік құрамын зерттеу нәтижелері 12-суретте көрсетілген. Бұл әдіс металдардың концентрациясын тез және дәл бағалауға қолайлы болғанымен, элементтерге сезімталдығы жеткіліксіз жеңіл және азот азот сияқты концентрациясы нақты мөлшерде анықталмауы мүмкін. Сонымен бірге, N Ка сәулелену сызығы 0,392 кэВ-та орналасқан және ол басқа да энергиясы төмен Cr және Zr элменеттерінің сәулелену сызықтарына жақын болып келеді. зерттелетін жабындардағы Сондықтан металдардың тек процентилін қарастырған жөн.

Бұл кезде жергілікті таңдалған аймақтың химиялық құрамына сәйкес (11 (а) – суреттегі аймақ) Cr/Zr қатынасы 0,59 мәнін құрайды. Негізі деректерді жинау үлгілердің бетінде жүргізілгенімен, нәтижелер барлық жабындардың тереңдігі үшін сәйкес келеді, себебі, жеке қабаттардың қалыңдығы өте жұқа (15 нм-ге дейін), ал үлгінің өзара үйлесімділігі көпқабатты құрылым үшін интегралды спектрлерді береді.



Сурет 12 – CrN/ZrN/Cr/Zr жабынның EDS спектрі және элементтік құрамы (азот ескерілмеген)

Алынған мәліметтерден Zr негізіндегі қабаттар Cr және CrN қабаттарымен салыстырғанда қалыңдығы жоғары екенін көруге болады. Бұл жағдайға катодтардың әртүрлі булану жылдамдығы және Zr/ZrN және Cr/CrN қабаттарын тұндыру жылдамдығының өзгеріп отыруы себеп болуы мүмкін.

Көлденең қимасының көпқабатты құрылымы мен тереңдік профилі құрамы SEM және RBS бойынша элементтік әдістерімен зерттелді. CrN/ZrN/Cr/Zr жабындарының толық қалыңдығы 13-суретте көрсетілген. Бұл суретте болат төсеніш пен жабындардың қабатты құрылымы айқын көрінеді. Суретте шеткі жиектерінің әсеріне байланысты жабынның жоғарғы жағында жарықтанған бет пайда болды. Үлгілердің айқын анықталған бөліну шекараларын және жеке қабаттары жақсы тегістелген көпқабатты құрылымды көрсетеді.

Бұл суреттен көретініміз, таза Cr/Zr металдарының жұқа қабаттары қою сұр түске ие болады, ал қалыңырақ ашық қабаттары CrN/ZrN қабықшаларына сәйкес келеді. Кең ауқымды ұлғайта отырып алынған үлгілердің көлденең қимасының толығырақ көрінісі 13 (б) – суретте көрсетілген. Мұнда көпқабатты құрылым жақсы көрінеді, бірақ кеңістік ауқымының тар болуымен және жеке қабаттардың қалыңдығының аз болуына байланысты тек CrN/ZrN мен Cr/Zr металды қабаттарын және біріктірілген нитридті қабаттарын ажыратуға болады.



a) көлденең қимасының толық профилінің көрінісі, жалпы қалыңдығы, б) ұлғайтылған SEM-көрінісі, кезекпен орналасқан жабын қалыңдығы

Сурет 13 – (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) жабындарының көлденең қимасының SEM көмегімен алынған талдау нәтижелері

Жабын интерфейстері жоғары контрастқа ие болмаса да, негізгі өлшемдердің мәнін есептеуге болады, сол кездегі жабынның макроқабатының қалыңдығы $\Lambda = 1,07$ мкм құрайды, мұнда тұндырудың бірінші кезеңінде пайда болған CrN/ZrN нитрид (Λ_N) қабықшасы бірінші қабаты болып табылады және сол сияқты Cr/Zr металды қабықша екінші (Λ_{Me}) қабаты болып саналады. Нитридті CrN/ZrN қабатының қалыңдығының есептелген мәні $\Lambda_N = 0,96$, ал Cr/Zr металл қабаты үшін сәйкесінше $\Lambda_{Me} = 0,17$ мкм құрайды.

Келесі EDS пен SEM әдісін қолдана отырып, көпқабатты құрылымды және жабынның элементтік құрамын зерттеу нәтижелерін нақтылау мен толықтыру үшін RBS әдісімен зерттеу жүргізілді. Бұл көптеген қосымша жұмыстарда анықтамалық сатылы әдіс ретінде қолдануға болатын, жоғарғы дәлдіктен ауытқымайтын, нақты нәтиже беретін құрал болып табылады. Осы құралдың көмегімен алынған талдау нәтижелерінен көретініміз, шоғырдың диаметрі шамамен 1 мм болғандықтан, қабаттар қалыңдығын азайту үлкен аймақта орын алады. Сr, Zr және N элементтерінің тереңдігі бойынша алынған профилі зерттелетін аумақтағы қабаттардың біркелкілігін көрсетеді (14 (а)– сурет) [144].

Бұл RBS әдісі қарастырылып отырған жабынның тереңдігін профильдей отырып, жабынның көпқабатты құрылымын және химиялық құрамын бағалауда өзін қуатты құрал ретінде көрсетті. Бірақ, RBS әдісі көбінде сигналға Сr немесе Zr сияқты ауыр элементтердің жиынтығы қолданылған кезде, жеңіл элементтерді сандық сәйкестендіруде жоғары дәлдікті бере алмайды. Осылайша, элемент құрамын тереңдік профилі бойынша RBS әдісінің көмегімен алынған нәтиже бойынша айта кететін болсақ, азот құрамының қателігі 10 % немесе одан жоғары болуы мүмкін.

Төмендегі 14 (б) - суретте көрсетілген энергия спектрі көптеген қабаттары бар көпқабатты металды (нитридті) жұқа және жалпы қалыңдығы

үлкен қабықшаларға тән типтік пішінге ие [143, б. 2]. Бұл спектр алғашқы 5 қабаттың элементтік құрамын айқын көрсетеді. Мұндағы алғашқы төрт спектр цирконийге, ал бесінші шың хром қалыңдығына сәйкес келеді, олар Zr қалыңдығы каналдарының кіші нөмірлеріне қарай ығысады.



а) Жабынның элементтік құрамының тереңдік профилі, б) RBS спектрлері

Сурет 14 – (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) жабыны үшін RBS әдісімен алынған талдау нәтижелері

Келесі Сr және Zr шыңдары жеке қабаттардың қалыңдығының аздығына байланысты қабаттасады және энергияның төмендеуіне байланысты 290-шы каналдан әрі қарай қабаттасуы нашарлайды. Осылайша, жабындардың жоғарғы қабаттары CrN және ZrN металл нитридтерінің алма-кезек ауыспалы қабаттарынан тұратынын көрсетеді. Яғни, хром нитриді үшін өлшенген қалыңдық 10 нм, ал цирконий нитриді үшін 16-18 нм аралығына тең болатынын көреміз. Сонымен, CrN/ZrN микроқосқабатының қалыңдығы 26-28 нм өлшемді құрайды.

Төмендегі сурет жабынның құрылымын зерттеуде, жарық аумағынан сканерлеуші жарықтандырғыш электронды микроскоп (BF-STEM) (15 (а)-суретте) көмегімен алынған және табанының төменгі бөлігінің күңгірт аумағынан үлкен бұрышпен сақиналы сканерлеуші электронды микроскопия (HAADF-STEM) (15 (в)-суретте) көмегімен алынған кездегі көрінісі берілген.

Бұл зерттеудің HAADF-STEM көрінісінен қабаттардың тұрақты құрылымының және микромасштабтағы қалың модуляция кезеңі бар нитридті қабаттардың және наноөлшемді диапазондағы метал модуляцисының SEM әдісімен бақыланған нәтижелерге сәйкес келетінін көреміз. Сонымен бірге, кезектесіп орналасқан қабаттар дифракциялық кескіндеменің қабаттасатын шыңдарымен құрылымдық түрде үйлесімді болып келеді. Осыған қарай CrN және ZrN қабаттарының ауысуы нәтижесінде пайда болған соңғы көріністер XRD нәтижелерімен сәйкес келгенін көреміз. Мұнда, 15(а)-суреттегі Z3 және Z4 аудандарынан EDS көмегімен алынған нәтижені одан әрі қарапайым картаға түсіруге болатын таңдаулы аймақтарды көрсетеді. Ал, 15 (в)-суреттегі сары сызық 15 (с)-суреттегі сызықтық сканерлеу жүргізіліп алынған аймағын көрсетеді. Яғни суреттен нитриді қосқабаттың жалпы қалыңдығы шамамен 1095 нм екенін байқауға болады.



а) BF-STEM, в) HAADF-STEM, с) интенсивтілік профилі

Сурет 15 – CrN/ZrN/Cr/Zr жабынның көлденең қимасының бейнесі

Бұл суретте интенсивтілік профилі сары сызық бойымен HAADF-STEM арқылы белгіленген аймақтан алынды. Алынған нәтиже асқын торда орташа қалыңдығы 25 нм болатын CrN/ZrN қосқабатының 40 кезеңі бар екенін және металл қабатының қалыңдығы 100 нм өлшемде, ал әр қосқабаттың орташа қалыңдығы 16 нм құрайтынын көрсетеді.

Келесі 16-суретте 15 (а)-суреттегі Z3 аумағының болат пен металды қосқабаттардың арасындағы бөліну шекараларында EDS көмегімен зерттеу нәтижесінде анықталған элементтердің кескінделуі көрсетілген. BF пен HAADF-STEM кескіндерінен бастапқы металдың қосқабатты қалыңдығының 200 нм құрайтынын көреміз. Бұл қабат ұсақ түйіршіктерден құралады (<30 нм).

Жабынның құрылымы бойынша, элементтік картаға түсіруден бұл қабаттарда түйіршіктердің Fe, Cr және Zr қоспасы мен азоттың біраз мөлшерінің бар екенін көрсетеді. Fe және Cr сигналдарының қабаттасатынын ескереміз, бұл аймақта болат қоспасы бар екенін және Zr сигналы олардан бөлек кеңістікте таралғанын көруге болады. Бұл 15 (а)-суретте көрсетілген аймақтың дифракциялық үлгісіне сәйкес келеді. Болатқа (Fe, Cr) цирконийді араластыру нәтижесінде болаттың төменгі жағында Zr диффузиясының пайда болғанын дәлелдейді. Нитридті қабаттардың көлденең қимасы арқылы Cr және Zr жиынтығының және азоттың біркелкі таралуын бақылайды.



Сурет 16 – 15(а)-суретте көрсетілген төсеніш пен жабын арасындағы бөліну шекарасының Z3 аумағынан STEM-EDS көмегімен анықталған элементтер кескіні

Төмендегі 17-суретте 15 (а)-суретіндегі Z4 аумағынан алынған CrN/ZrN нитрид арасындағы Cr/Zr металл қабаттарының EDS әдісімен алынған зерттеу нәтижелері көрсетілген.



Сурет 17 – STEM-EDS көмегімен алынған Z4 аумағындағы нитридті және металл қабаттарындағы элементтердің орналасуының көрінісі

Жүргізілген зерттеу нәтижелеріміз бойынша элементтік карталардан металл қабаттарында азоттың аз мөлшерде шашырауы байқалады, бұл ТЕМ ламелаларын жасау техникасымен байланысты артефакт болып табылады. FIB ламелаларын шығару әдісіне байланысты ұқсас артефактілер қазіргі кезде ғылыми біраз әдебиеттерде бетінен орын алады [145].

Металды аумақпен қармалған азоттан келетін сигналдар нитрид қабаттарындағы тиісті сигналдарға, сондай-ақ Сr және Zr қабаттарыннан шыққан сигналдарға қарағанда бірнеше есе әлсіз болып келеді. Атап айқанда, азоттың таза мөлшері хром немесе цирконийдің таза мөлшерінен 100 есе төмен екендігі анықталды. Осылайша, металл қабаттарында азот құрамы жоқ деп тұжырымдауға болады.

3.2 Жабынның XRD, TEM, HRTEM әдістерімен алынған микроқұрылымы және фазалық құрамы

Көпқабатты жабындардың фазаларын сәйкестендіру, шыңдардың орналасуын анықтау және толық енінің мәндерін анықтау Crystal Impact және Rigaku SmartLab Studio бағдарламалық жасақтамасын қолдану арқылы жүзеге асырылды. Бұл есептеулерде кез келген қосымша факторлар, мысалы, құралдық көріністер, микродеформация, қатты ерітіндінің гетерогенділігі немесе дифракциялық шыңның жабын еніне әсер етуі, сонымен бірге өзгеде туындаған кез келген факторлар, соның бірі кристаллиттер өлшемі, бұл есептеулерді орындау кезінде ескерілмеген.

Көпқабатты қабықшалар CrN/ZrN/Cr/Zr үшін 0/20 геометриясында орындалған XRD талдау нәтижелері 18 – суретте көрсетілген. Суретте 20 таңдаулы аймағы берілген, мұнда 20 бұрышынан жоғарғы қарқындылық 30°тан төмен және 900-тан жоғары байқалмады, сол үшін осы аралықтар ғана қарастырылды. Дифрактограммада үлгілердің күрделі құрамына байланысты эртүрлі фазаларға арналған көптеген дифракциялық жазықтықтар көрініс тапты. Сондай-ақ, кейбір шыңдардың қабаттасуын байқаймыз. Мұнда, 20 функциясы ретінде шыңның накты орналасқан жерін көру vшін модификацияланған Rachinger қолданылады [63, 6.115]. әдісі Ол дифракцияланған жазықтықтардың шыңының нақты орнын анықтау үшін өлшенген толқын ұзындығын (0,154186 нм) пайдаланамыз. Бұл әдісті қолданудың нәтижесінде, алты фазаның бар екендігі анықталды, олар: CrN, Cr₂N, ZrN, Cr,Zr және ZrCr₂. Цирконий нитридінің фазасы (ICDD №00-035-0753) қырлық центрленген кристалл тор ретінде аныкталды. Хром нитридтерінің қабаты, яғни алты бұрышты тығыз қапталған тордың (АҚТҚ) Cr₂N (ICDD №03-065-7258) аз көлемдік үлесі бар, қырлық центрленген кристалл торлы (КЦТ) (ICDD №00-011-0065) иемденген CrN нитридін көрсетеді. Ал, металды қабаттар көлемдік центрленген тор – Сr (ICDD №00-006-0694) және қырлық центрленген кристалл тор – ZrN (ICDD №01-088-2329) торларымен анықталды [146].



Сурет 18 – Болат төсенішке орналастырылған CrN/ZrN/Cr/Zr көпқабатты жабынның рентгенограммасы

Алынған нәтижеде нитридті қабаттардың қырлары центрленген текше (КЦТ) (200) торы бар бағдарланудың басымдылығы байқалады. Ал, (111) ZrN 2θ бұрышта кішігірім шыңдар 33.5° және 37.2° бұрыштар мен (111) CrN аралығында байқалады. Нитрид фазаларынан (220), (311), (222) және (400) аз қарқынды шыңдарды көруге болады. СrN қабаттарында Сr₂N фазасының аз бөлігінің пайда болуын атап өткен жөн. Тәжірибе нәтижелері көрсеткендей, $43,6^{0}$ -та орналасқан кең ауқымды шың (200) CrN және (111) Cr₂N қоспасына сәйкес келеді. Жұқа металды қабаттардың XRD әдісімен алынған дифракциясынан спектрлерді анықтау қиындық тудырады. Цирконийдің (111) және (200) шыңдары 20 бұрышындағы мәндерге жуық болуына байланысты жоғары қарқынды нитрид фазаларымен қабаттасады, сонымен бірге ZrN фазасының сәйкес келетін шыңдарымен беттесіп және олардың ұлғаюын тудырады. Металлды Cr қабаттары қалыңдығы өте төмен болуына байланысты ретнгенограммаға аз әсер етеді. Тағы бір себеп басқа криталлиттермен салыстырғанда дифрактрограммаға ықпал ететін кристаллиттер санының аздығыда себепші болуы мүмкін.

Arc-PVD көмегімен Жабындар әдісінің алынғандықтан, олардың құрамында кристаллографиялық өсу құрылымы бар және оны ICDD карталарымен салыстыру кезінде алынған дифракциялық жазықтықтар айырмашылығы бойынша бағалауға қарқындылығының болады. ZrN фазасының қарқындылығы басқа фазаларға қарағанда едәуір жоғары екендігі белгілі.

Айта кететін жағдай, XRD көмегімен талданған спектр дифракцилық шыңдардың ығысуын көрсетеді. Нитрид шыңдары кіші бұрыштарға қарай, ал металл шыңдары жоғары 20 бұрышына қарай ығысатындығы суретте көрсетілген. Шыңдардың орналасуындағы шамалы айырмашылықтар жабын

ішіндегі әр түрлі деформациялармен түсіндіріледі. Деформацияның пайда болуына әр қабаттың қалыңдығына байланысты торлардың сәйкес келмеуі, орналасу тығыздығына және түйіршік мөлшеріне байланысты құрылымдық ауытқулар себепші болуы мүмкін [147]. Кристалиттердің есептелген өлшемі мен көпқабатты CrN/ZrN/Cr/Zr жабындарының нақтыланған құрылымдық параметрлері 5-кестеде көрсетілген.

Кесте 5 – Жабындардың есептелген және стандартты наноқұрылымдық параметрлері

Фаза	h, k, l	Стандартты торлар тұрақтысы а, Å	Эксперименттік торлар тұрақтысы а, Å	Стандарт 20 ₀ , °	Эксперименттік 20, °	Жазықтықтар арасындағы стандартты арақашықтық do, Å	Жазықтықтар арасындағы эксперименттік арақашықтық d, Å	Түйіршіктің орташа өлшемі L, нм
Cr	200	4.58		39.23	39.45	2.29	-	
	210		-	44.09	44.31	2.05	-	-
CrN	111	4.14	4.19	37.60	37.20	2.39	2.36	-
	200			43.70	43.45	2.07	2.03	
	220			63.51	63.30	1.46	1.42	9.1
	311			76.21	76.03.	1.25	1.24	
	222			80.26	80.01	1.20	1.21	
Cr ₂ N	111	4.57		43.16	43.00	2.09	-	-
Zr	111			34.25	34.52	2.61	2.59	
	200			39.76	39.92	2.27	2.24	
	220	4.53	-	57.49	57.63	1.60	1.57	
	311			68.65	68.87	1.37	1.36	
	222			72.16	72.43	1.31	-	
	400			85.70	85.94	1.13	-	
ZrN	111		4.60	33.89	33.69	2.64	2.63	
	200	4.58		39.33	39.10	2.29	2.27	
	220			56.84	56.62	1.61	1.59	
	311			67.85	67.56	1.38	1.36	12.6
	222			71.31	71.09	1.32	1.32	
	400			84.61	84.38	1.14	1.15	
ZrCr ₂	320	7.19	-	35.27	34.3	2.54	-	-
	311			41.61	41.52	2.17	-	

Сонымен қатар, ZrN және CrN қабаттарының тор параметрлері стандартты (кернеусіз) материалдардың тор параметрлеріне қарағанда жоғары екендігі белгілі, бұл кейде макрокернеулерден туындаған тор деформацияларының болуын көрсетеді. Әдебиеттердегі зерттеулерге сәйкес [148] көпқабатты CrN/ZrN/Cr/Zr жабыны үшін сығушы кернеулер сияқты созушы кернеулерде нитрид пен металл фазаларының болуына байланысты қабаттасып жатады, ал ZrCr₂ қатты ерітінділер үшін тор параметрлері әртүрлі болып келеді. Қабаттардағы торлардың босаңсуы дислокацияның нәтижесінде пайда болады деп осы бір ғылыми [149] жұмыста жазылған мәліметтерге сүйене отырып, болжам жасаймыз. Металды қабаттардың құрылымдық параметрлерін есептеу қиын, өйткені олар рентгендік дифракциялық жолмен зерттеу жүргізе отырып, алынған нәтижелерден байқалмайды және олардың шағылысулары нитридтердің дифракциялық шыңдарымен қабаттасып жатады.

Жабынның микро және наноқұрылымын толық зерттеу ТЕМ көмегімен Жарықтандырғыш электронды микроскоп (BF-TEM) асырылды. жүзеге көмегімен жарық аумақтан алынған үлгінің кесікіні 19-суретте көрсетілген. Қабаттардың тығыз микроқұрылымы SEM нәтижелеріне сәйкес келетін осы микросуреттермен расталады. Нитридті қосқабаттардың қабаттық құрылымы ZrN мен CrN қабаттарының араласпауына байланысты айқын көрінеді [150]. Нитридтер мен металл гетерофазаларының бөліну шекаралары арасындағы көпқабатты жабындардың морфологиясы мен кристалдық құрылымы күрт өзгереді. CrN/ZrN нитрид қабаттарының гетерофазалық бөліну шекараларының морфологиясы нақты бөліну шекараларына ие, бірақ, бұл шекаралар көрінісі біркелкі емес және тұрақсыз болып келеді. Металды қосқабат арасындағы салыстырмалы бұлыңғыр келген шекаралар Сr және Zr қабаттарының белгілі бір дәрежеде араласып жататындығын білдіреді. Үлгілерден төсеніш пен жабын арасындағы қабаттардың жарықшақтануы байқалмайды, яғни, бұл жақсы адгезияны көрсетеді.

Болатты төсеніштің Z1 аумағынан таңдалып алынған электрондардың дифракциясының көрінісі (SAED) 19 (а)-суретте көрсетілген. Әлбетте, алынған төсеніштің құрылымы (311) бойымен көрініс нәтижесі ось жоғары бағытталғанын көрсетеді. Мұнда, суреттің жоғарғы жағында диффузиялық қабаттармен және металды қосқабаттармен (Z2) қалыптасқан төсеніштің көрінісін SAED көмегімен алынған нәтижелерден көруге болады. Болатты төсеніште пайда болған үлкен ашық дақтар әлі де бар екендігі байқалады, сонымен бірге, сақиналарда көрініс табады. Дифракциялық сақиналардың болмашы диффузиясы көпқабат жиынтығында әлсіз аморфты аймақтардың пайда болуын көрсетеді. Суретте кішігірім дақтардың болуы ретсіз бағытталған түйіршіктері бар нанокристалды құрылымдардың пайда болуын растайды. Сары белгіленген дифракциялык сақиналар негізінен туспен ZrN жазықтықаралық қашықтықтарына сәйкес келеді. Осылайша, диффузиялық аймақ негізінен цирконий нитридінен тұрады деп болжанады. Ал, Zr немесе Cr металл фазаларына сәйкес келетін сақиналарға болжам жасай алмаймыз.

Төсеніш болат пен жабылған жабын қабаттарының арасындағы бөліну шекарасы 19 (б)-суретте көрсетілген. Бұл суреттен көптеген нанотүйіршіктердің бар екенін көреміз және олар жасыл дөңгелектермен белгіленген. Осы аймақтағы дифракция 4,61Å тор тұрақтысы бар қырлары центрленген текшелік торға сәйкес келеді. Бұл ZrN торының жазықтықаралық қашықтықтарына тиісті болып келеді (тәжірибе нәтижесінде алынған мәндер 6 кестеде берілген).



a) BF-TEM кескіні (Z1 төсеніш аумағы, Z2 диффузиялық қабат аумағы) және Z1 мен Z2 аумағының SAED көрінісі
б) төсеніш пен жабынның бөліну шекараларының BF-TEM мен SAED көмегімен алынған бейнесі

Сурет 19 – Болат төсенішке жағылған CrN/ZrN/Cr/Zr көпқабатты жабынды ТЕМ әдісімен зерттеу нәтижесі

Бұл суреттегі 0,219 нм қашықтық (көк түспен көрсетілген) болат торына (101) сәйкес келеді және таза Zr немесе Cr металына сәйкес келетін сақиналар байқалмады.

Кесте 6 – SAED көмегімен алынған (hkl) жазықтықтарының аралық қашықтығының эксперименттік мәндері

Сақина нөмірі	h	k	1	Жазықаралық
				қашықтық
1	1	1	1	2,665
2	2	0	0	2,31
3	2	2	0	1,649
4	3	1	0	1,469
5	1	1	3	1,417

Яғни, STEM-EDS элементтік картографиясын жасау тек сапаны көрсететін болғандықтан, бұл аумақтағы элементтер құрамының сандық микроталдаулары TEM-EDS көмегімен алынды. Бұл 20-суретте тереңдікке байланысты жабын құрамының өзгерістері көрсетілген. Сигналдың төмен қарқындылығына байланысты азот мөлшері азайғанын ескерген жөн. Біз жабынның тереңдігі бойынша арақашықтығына сүйене отырып қабаттың архитектурасының қалыптасуына көз жеткіздік және көпқабатты жабынның макро - Λ мен микро - λ қабаттарының қалыңдығын жуықтап бағаладық. Осылайша, көпқабатты CrN/ZrN/Cr/Zr жабыны үшін макро- және микроқабаттар қалыңдығының қатынасы ТЕМ нәтижелері бойынша мынандай мәндерді көрсетті: $\Lambda_{CrN/ZrN}(1015-1069 \text{ нм})/\Lambda_{Cr/Zr}(110 \text{ нм})$ және $\lambda_{CrN/ZrN}(24 \text{ нм})/\lambda_{Cr/Zr}(16 \text{ нм})$.



Сурет 20 – Нитрид-металл-нитрид қабаттарының элементтік құрамының Z4 аумағынан алынған тереңдік профилі (TEM-EDS)

Келесі 21-суретте нитридті қабаттардың ТЕМ және SAED әдісімен сәл үлкейтіліп алынған нәтижелерінің көрінісі берілген.



Сурет 21 – Көпқабатты CrN/ZrN/Cr/Zr жабындарының CrN/ZrN аумағынан алынған BF-TEM мен SAED бейнесінің көрінісі

Бұл үлкейту кезінде ZrN қабаттарының қалыңдығы CrN қабаттарының қалыңдығынан әлдеқайда қалың екендігі айқын көрінеді. Атап айсақ, ZrN қабаттарының орташа қалыңдығы 15 нм, ал CrN қабатының орташа қалыңдығы 9 нм өлшемді құрайды.

Нитрид қабаттарды кең ауқымды көруге мүмкіндік тудыратын ТЕМ (HR-TEM) көмегімен алынған нәтижелер 22 (а)-суретте көрсетілген. Екі немесе одан да үлкен түйіршіктердің қабаттасуынан пайда болған бөліну шекарасындағы Муар жолақтарын көруге болады (олардың кейбіреулері қызғылт сары сызықтарымен белгіленген). Біздің жағдайымызда, бұл түйіршіктер электронды шоғырға қатысты әртүрлі бағдарланған, сондықтан қос дифракцияға ұшырауға негізделген шоғырдан алынған көрініс әдеттегі дифракциялық кескіндемеге қосылып, біріккен түрде берілген.



a) HR-TEM бейнесі және ZrN/CrN шекарасына жақын бағдарлық қатынасты көрсететін FFT тиісті үлгісі; б) CrN торының бағытын көрсететін атомдық ажыратылымдығы бар көрінісі; с) дислокацияның пайда болуы

Сурет 22 – ZrN/CrN/ZrN қабаттарын HR-TEM көмегімен зерттеу нәтижелері

Екі сәуленің өзара әрекеттесуі нәтижесінде Муар жолақтары түрінде қосымша көрініс байқалады, олардың арасындағы қашықтық электрондар дифракциясының бұрышына сәйкес келеді. Интерфейстерде Муар жолақтарының әсері ақау сызаттарының қозғалысынан туындаған ZrN және
CrN (aCrN/a_{ZrN}=9,4%) параметрлерінің сәйкес келмеуінің әсерінен күшейеді. Сонымен қатар, бұрмаланған аумақтар ZrN қабаттарында көбірек таралатыны байқалады.

Жылдам Фурье түрлендіруі (FFT) өрнегіндегі қарқынды коллинеарлық дақтар (22 (а)-сурет) CrN/ZrN шекарасының текше құрылымын көрсетеді, яғни бұл аймақтағы негізгі кристаллографиялық аумақтың осі (100) екені байқалады. Осыдан, ZrN фазасынан шыққан кейбір кристалитер CrN бөліну шекарасынан өтіп, ал CrN кристаллитері ZrN фазасына өткенін көреміз. Сонымен қатар, кристаллографиялық өзгерістерді көрсететін Cr және Zr қабаттарында әртүрлі бағдардағы кристалдардың пайда болуы көрсетілген. Мұны тордың бағытын 90-нан 120⁰-қа дейін өзгерту арқылы бақылауға болады (22 (б)-сурет. Әрі қарай бағдардағы бұл айырмашылық үлкен бағандардың өсуін тежейді, осылайша түйіршік мөлшерінің азаюына ықпал етеді.

Жабын қабаттарындағы меншікті кернеудің пайда болуына байланысты түйіршік шекаралары бойында микрожарықшақтар пайда болуы мүмкін. Бұл кездегі дислокацияның толық көрінісі 22 (с)-суретінде көрсетілген. Мұнда, қара сызықтармен белгіленген ойыс тордың жазықтықтары қосымша енгізілген тор жазықтығымен байланысты. Әдеби деректерге сәйкес [151] микрожарықшақтар дислокацияның жинақталуына байланысты, қосарланған қиылыстың және деформациялардың сәйкес келмеуіне байланысты кристалды қабықшаларда пайда болады. Сонымен, CrN мен қабаттары кішкентай ZrN болмауымен жарықшақтардың микрожарықшақтармен немесе осы сиаптталады, бойынша бағаланған кернеудің бұл рентгенограмма салыстырмалы түрде төмен деңгейлі екендігін көрсетеді. Бастапқыда құрылымы Arc-PVD әдісімен тұндырылған көпқабатты жабынның кернеулік CrN/ZrN/Cr/Zr жабынының 0,79 %-ға дейінгі күйін зерттеген кезде, біз меншікті кернеуінің қалыптасқанын, оның 0,65 %-ға дейін азаятындығын көре алдық. Жұқа металл қабаттары бар көпқабатты жүйеде металды фаза металл/нитридтің бөлім шекарасында кернеудің шоғырлануына ықпал етеді, бұл микрожарықшақтардың орнына бөлім шекараларының бөлінуін тудырады, яғни жабын қабаттарының жарылып кетуін шектейді. Бұл металл қабаттарының болуы микрожарықшақтарды қабаттар арқылы тудырмай, керісінше нитридтер мен металды гетерофазалық бөліну шекаралары арқылы пайда болуына ықпал етелі.

Жоғарыда алынған зерттеу нәтижелерін салыстыру мақсатында қосымша келесі жабындарға зерттеулер жүргіздік. Альтернативті үштік нитридті және қосқабатты металл қабаттарының негізіндегі аралас көпқабатты жабындар алынып, зерттеу жұмыстары жалғастырылды [152]. Көпқабатты жабындар (TiMo)N/TiMo, (CrMo)N/CrMo, (CrZr)N/CrZr), (TiCr)N және (MoZr)N/(MoZr) бірдей тұндыру жағдайында алынды, ал ығысу потенциалы -200 В құрады. Жабындардың құрылымдық қасиеттерін анықтау үшін SEM, EDS, TEM, HR-TEM, SIMS әдістері, сонымен бірге қаттылықты анықтау әдістері қолданылды.

Көпқабатты жабындарға арналған тұндырудың негізгі параметрлері 7кестеде көрсетілген [153]. Барлық жабындарды тұндыру төсеніштің үздіксіз 6 сағат бойы айналып тұруының нәтижесінде алынды. Катодтардан төсенішке дейінгі қашықтық барлық үлгі үшін 200 мм өлшемді құрады.

N⁰	Жабындар	I _{arc_Me1} /I _{arc_Me2}	$U_{b}V$	Жабынды тұндыру
		A		уақыты және P_N
877	(TiMo)/N(TiMo)	100/130		5 min, 4×10^{-3}
				1 min, 2×10^{-5}
878	(CrMo)/N(CrMo)	100/130	-200	5 min, 4×10^{-3}
				1 min, 2×10^{-5}
891	(CrZr)/N(CrZr)	100/100		5 min, 4×10^{-3}
				1 min, 2×10^{-5}
893	(TiCr)/N(TiCr)	100/100		5 min, 4×10^{-3}
				1 min, 2×10^{-5}
894	(MoZr)/N(MoZr)	125/100		5 min, 4×10^{-3}
				1 min, 2×10^{-5}

Кесте 7 – Зерттелетін жабындардың құрамы және негізгі тұндыру параметрлері

Тұндырылған үлгілердің беткі морфологиясын зерттеу Кеуетсе VK-X100 сериясының сандық микроскопиясын қолдану арқылы жүргізілді. 877 және 893 үлгілерінің беттерінің көрінісі 23-суретте көрсетілген. Вакуумды-доғалы әдіспен тұндырылған жабындарға тән тамшылардың кішкене бөлшектері бар және онда беттің өте тегістігі байқалады. Үлгілердің бетінің орташа кедірбұдырлығы (орташа биіктігі) 0,3 мкм өлшемінен аспады, бұл зерттелетін жабындар бетінің жеткілікті мөлшерде жақсы сапасын көрсетеді.





б) 893 үлгі

Сурет 23 – Үлгілердің беттік морфологиясы

Зерттелетін жабындардың типтік рентгендік спектрлері 24-суретте көрсетілген. Әр үлгі үшін спектрдің өзіндік түсі бар. Суреттен көрініп тұрғандай, ең қарқынды шыңдар (111) және (200) жазықтықтарына сәйкес келеді, бірақ біз (311) және (220) жазықтықтардан әлсіз шағылысуларды байқаймыз.



Сурет 24 – Үлгілерінің XRD спектрлерінің көрінісі

Жабындарда екі фазалы күй пайдалы болады (нитридті және металл фазалары) және әр фаза белгілі бір қабатқа сәйкес келеді. №877 және 893 үлгісі ушін біз Ті мен Мо (877 улгі) және Ті мен Сr (893 улгі) шыңдарының кабаттасуын байқаймыз. Сондай-ақ, шыңдардың жазықтықта кенеюі поликристалиттердің байқалады, бұл молибден фазасынан болатын бұзылуларын көрсетеді. Нитрид қабаттарының дифракциялық шыңдарының пішіні мен қарқындылығы нитрид қабаттарының өте жақсы кристалды алады. көрсете зерттеулерінің нәтижелері бойынша құрылымын EDS қабаттары металды болып жабындардың жоғарғы табылады. металл жинақтарының арасындағы қатынас 0,9-0,92 құрайды.

Келесі 25 (а, б) – суреттерінде №891 үлгінің х800 (жалпы көрініс) және х5500 (нитрид пен таза металдың үлкейтілген қабаты) үлкейту кезіндегі көлденең қимасының көрінісі берілген. Ұсынылған қиманың көрінісі барлық үлгілерге тән нәтиже береді.

Біз қабаттардың жақсы жазықтықтығын байқай аламыз және олар өзара қиылыспайтын, айқын көрінетін шекараларымен ерекшеленеді. Жабындардың жалпы қалыңдығы шамамен 54 мкм өлшемді құрады, ал қосқабаттың қалыңдығы шамамен 900 нм құрады, бізде әр қабатта 60 қосқабат қолданылды [154].





а) жалпы түрі, б) х5500 ұлғайтылған қабаттар, с) х10000 ұлғайтылған қабаттар

Сурет 25 – 891 үлгінің көлденең қимасының SEM көмегімен алынған көрінісі

Үштік нитрид пен қос металл қабаттарының қалыңдығы сәйкесінше 750 нм және 150 нм болды. Алынған параметрлер тұндыру параметрлеріне жақсы сәйкес келеді, онда нитридті және таза металл қабаттары үшін 5 минут және 1 минут тұндыру уақытын көруге болады.

Келесі жұмысымызда алынған MoN/CrN жабынына зерттеу жұмыстары жүргізілді [155]. Жабынның беттік морфологиясы, жарықшақтар құрылымдары FEI Nova Nano SEM 450 сканерлейтін электронды микроскоптың көмегімен зерттелді. Сu-Kα сәулеленуі бар ДРOH-3M дифрактометрінде құрылымдықфазалық зерттеулер жүргізілді. Екінші иондық масс-спектрометрия (SIMS) әдісі SAJW-05 қондырғысының көмегімен жүргізілді. Қабат тереңдігіндегі элементтерінің профильдерін талдау үшін Резерфордтың иондарды кері шашырату (RBS) геометриясында 1,4 МэВ Не⁺ ион ағыны қолданылды.

Бір сериялы жабынның көлденең қимасының кескіні 26-суретте көрсетілген. Зерттелген жабындар шөгінді қабаттардың CrN және MoN

қабаттарымен және олардың ішінде тамшы ақаулары жоқ едәуір жақсы жазықтыққа ие екендігін көреміз. Металл компоненттерінің элементтік құрамы эквиатомға жақын, Мо/Сг коэффициенті 0,90-нан 0,93-ке дейін өзгеретінін ескерген жөн. Сонымен, U_b теріс потенциалының өзгеруі, ең бірінші азоттың атомдық концентрациясына әсер етеді. Қабаттардағы азоттың қатынасы ионды атқылау кезінде бүрку нәтижесінде бос орындардың өзгеруіне байланысты 0,3-тен 0,5-ке дейін өзгергенін көреміз.

	J								-	Mangalan /	
Constanting of	26.	485	5								
	10	lo	6.7	5	4						
Succession.	3	nu	2	lo	8	458	56				NEURA
FORMER AND	IN STREET	and the	3	m	2	ໂດ	6.6	3	58		COC OF
	Mana	No.	and the second	and the second	3	ă.		14	0.1	66	a for all
FRANKERSKA	ang a Garg	Station of		Charles on		Cintan C		ă	3		6294
S. States	Ratio	NOR OF STREET, STREET, ST			S STATE	-	North A	OS MON		Ē	1347
	ALINE			100 M	and the second		No. of Concession, Name	Cripte Smi	-		
19974	Proventer of			UNITED IN THE		32 AL	Sec.		MSAT		Citizan I
No. of Concession, Name	Castle	No.	1994 (A)	or the second			a la tra	a la compañía de la c		and the second	1. C.
		6		A			a line a	Sec.	Total and		N EAL
		能同时的	NOTE: SA	a diata		(in second		1	12 July	N PAR DE	SIA W
201 2:04:4	3 PM 20	0.00 KV	BS 2.901	2 mm 20	0000 x		N	ova NanoS	EM		

Сурет 26 – Бірінші сериялы көпқабатты CrN/MoN жабынының көлденең қимасы бойынша алынған көрінісі

Неғұрлым сенімді нәтижелер алу үшін RBS әдісі, яғни тереңдік бойынша профильдеудің тиімді дәлдік әдісі ретінде қолданылды (27 (а)-сурет).



Сурет 27 – Үшінші сериядан алынған CrN/MoN жабындарының RBS SIMS спектрлері

Cr, Mo, N элементтерінің тереңдігі бойынша алынған профильді иондысәулелік талдау тереңдігінде хром мен молибден қабаттарының беріктігін көрсетті. Сонымен, берілген спектрдегі CrN/MoN қос қабаттарының қалыңдығы төмендеді, бірінші шыңның бағыты хромды көрсетуіне байланысты, жоғарғы қабаты CrN болады. Яғни, RBS спектрінде көрінген шыңдар CrN/MoN қабатына сәйкес келеді.

Бұл энергиямен Не⁺ иондарының барлық сәулесі кезектесіп орналасқан қос қабаттардың бес қабатынан өтті. Сонымен қатар SIMS зерттеулерінің нәтижелері (б)-сурет) RBS деректерін (27 жақсы толықтырады және қолданылатын жабынның жақсы сапасын көрсетеді. Элементтердің профильдері хром нитридтерінің қабаттары, хром шыңдарының орналасуымен сәйкес келетін азот шыңдарының қарқындылығын арттыру арқылы молибден нитридінің қабаттарына қарағанда азоттың жоғары концентрациясына ие екенін дәлелдейді. Бұл алынған нәтижелер рентген фазалық талдау нәтижелерімен байланысты болып келеді.

Әртүрлі қалыңдықтағы көпқабатты CrN/MoN жабындарына жүргізілген рентгендік дифракция әдісінің нәтижелерін салыстыру 28-суретте көрсетілген, сонымен бірге құрылымдық күйдің қалыптасуына ығысу потенциалының әсері барын көрсетеді. Барлық серияларды зерттеу CrN және ү-Мо₂N екі фазалы NaCl текше түрдегі кристалдық тор құрылымының түзілуін көрсетіп береді. Тиісті шыңдардың үстінде жазықтар, сонымен бірге тиісті фазалар көрсетілген. Ығысу потенциалы -150 В (28 (а)-сурет) (111) құрылымын қалыптастырады.



Сурет 28 – CrN/MoN жабындарының XRD көмегімен алынған спектрлеріның көрінісі

Қолданылатын потенциалдың -300 В мөлшеріне дейін ұлғаюы екі қабатта CrN және NaCl типті текше торымен ү-Мо₂N мононитридінің пайда болуымен, поликристалды құрылымдық күйі артады, бұл ығысу потенциалы жоғарылаған

сайын жабын құрамындағы азоттың салыстырмалы түрде төмендеуімен байланысты болып келеді.

Байланыс қабаттарындағы қабаттасатын жазықтықаралық қашықтықтары бар құрылымдардың болуы осы екі құрылымның өзара байланысты өсуін көрсетеді. Әр түрлі кристалды торлар мен фазалардың пайда болуы MoN және CrN қабаттарында, әсіресе төмен қысымда болатыны анықталған. Қысымның жоғарылауымен қабаттар арасында текше торлардың жұпталуы пайда болған кезде тозуға төзімділігі екі есеге артады.

Сонымен, қосқабат қалыңдығын азайту кристалиттердің өлшемін 12 нм мөлшеріне дейін төмендетуге әкеледі, яғни XRD нәтижесі бойынша CrN және ү-Mo₂N екі негізгі фазасының текшелік кристалды торының байқалуы дәлел болады. Хром мен молибден нитридтерінің жанасатын қабаттарындағы жазықтықаралық қашықтықтарының сәйкес келуі, осы екі құрылымның өзара байланысты өсуін көрсетеді, бұл элементтік талдау нәтижелері бойынша Cr/Mo эквивалентті қатынасына сәйкес келеді.

3.3 CrN/ZrN/Cr/Zr жабынының микроқұрылымы мен фазалық құрамының механикалық қасиеттерге әсері

Ионды импланттауға дейінгі зерттеліп отырған жабынның қаттылығын анықтау үшін, жабынға әртүрлі сынақ күштерін қолдана отырып, Виккерс бойынша қаттылықты өлшеу нәтижелері, сондай-ақ ығыстырып-шығару күштерінің қисықтары 29-суретте көрсетілген. Берілген суреттен (29 (а)-сурет) қолданылған жүктеме артқан сайын және ену тереңдігі ұлғайған сайын, жабындар қаттылығының мәндерінің төмендеуін көрсетеді, бұл жұқа үлгілерге тән болуы мүмкін және төсеніш пен төменгі қабаттардың әсерінен қиындық тудыруы мүмкін [142, б.11].



a) Виккерс бойынша қаттылықты анықтау; б) жүктемені ығыстыру қисықтары

Сурет 29 – CrN/ZrN/Cr/Zr жабынының Виккерс бойынша қаттылығын өлшеу нәтижесі және жүктемені ығыстыру қисықтары

Ғылыми зерттеулерде көрсетілген CrN немесе ZrN жалғыз қабатты жабындардың қаттылығының орташа мәндерімен салыстырғанда зерттелген CrN/ZrN/Cr/Zr үлгілерінің қаттылығы 29 ГПа-ға дейінгі едәуір жоғары мәнді жалғыз қабатты CrN және ZrN жабындарының орташа көрсетті. Бұл мән мәнінен 60 % және 20%-ке дейін жоғары болып келеді [38, б. 4025]. Сонымен бірге, алынған 29 ГПа қаттылықтың мәні басқа әдебиеттердегі CrN/ZrN жабындары үшін алынған қаттылықтың мәндерінен асып түседі [56, б.194]. Қаттылық – жабындардың тозуға төзімділігін болжауға мүмкіндік беретін жалғыз параметр емес екені белгілі. Яғни, (M_{e1}N/M_{e2}N)/(M_{e1}/M_{e2}) құрылымы бар көпқабатты құрылым қорғаныс жабындарының соғу тұтқырлығын арттыру мүмкіндіктер ушін косымша бере алады. Осылайша, нанокомпозиттік жабындардың CrN/ZrN/Cr/Zr наноқаттылығы мен Юнг модулінің мәні сәйкесінше 34 ГПа және 330 ГПа-ға дейін жетеді. Наноинденттеу деректері бойынша есептелген жабынның бұзылуға дейінгі Н/Е* серпімді деформациясы мен Н³/Е*² иілгіш деформацияға төзімділігі сәйкесінше 0,1 және 0,36 ГПа құрайы. Н/Е* серпімді деформациясы мен Н³/Е*² иілгштік деформациясының қатынастарының жоғары болуы CrN/ZrN/Cr/Zr композиттердің көпқабатты CrN/ZrN жабынына қарағанда бұзылу тұтқырлығының едәуір жоғары екендігін көрсетеді, яғни бұл зерттелетін жабындардың жарылуға қарсы тұру төзімділігі жеткілікті және сыртқы күштер әсер еткенде көпқабатты жабындардың қорғаныш тиімділігін артуына ықпал етеді.

Жабындардың CrN/ZrN/Cr/Zr қаттылығының артуы негізінен түйіршік өлшемінің аздығы және тор параметрлерінің айырмашылығына байланысты. дислокацияның козғалғыштығын түйіршіктер Ұсак тежейлі. Егер дислокацияны шекара бойымен қозғалуға мәжбүрлейтін энергия жеткіліксіз болса, онда бір қабаттан шыққан дислокация шекараға өте алмайтындығы көрсетілген. Нәтижесінде дислокациялар бөліну шекарасының маңайында жинақталады. Белгілі бір үйінді кезінде тұйықталатын дислокациялар жетекші дислокацияны бөліну шекарасы арқылы өтуге мәжбүрлейді [53, б. 467]. Біздің ауыспалы нитрид қабаттарының қалыңдығы үлкен, жағлайымызла дислокациялардың қозғалғыштығы көбінесе әр бөлек қабаттың ішінде жүруі керек, бірақ нитрид қабаттарының көп мөлшері азаяды. Сонымен бірге, металл қабаттарының қалыңдығының төмендеуі де дислокациялар түзілістерінің аз болуына, демек, бөліну шекараларының жанында дислокацияның аз жиналуына экеледі. Нитрид пен металл қабаттарының қалыңдығында дислокациялар неғұрлым аз болса, бұл жетекші дислокацияны бөліну шекарасын кесіп өтуге мәжбүр етеді. Демек, бөліну шекарасы арқылы дислокацияның қозғалуы үшін қолданылатын кернеуге, яғни итеру күшіне байланысты болуы мүмкін. Нәтижесінде жабынның деформациясы үшін үлкен жүктемелер қажет, сондықтан CrN/ZrN/Cr/Zr жабындары үшін Виккерс бойынша жоғарғы мәндер алынады.

Сонымен, тор параметрлерінің сәйкес келмеуі қаттылықтың артуына ықпал етеді, себебі, ол фазааралық дислокациялардың жалпы санына әсер етеді, сондықтан деформацияны тудыру үшін қажетті күшті арттырады [65, б. 50].

Соңғы кезде зерттелген жұмыстарда [77, б. 130] көпқабатты металл нитридінен құралған жабындардың қаттылығының жоғарылауы қабаттарда пайда болатын екі түрлі деформация механизмдерінің үйлесімділігімен түсіндіріледі. Металл қабаттары дислокациялық ілмектердің қозғалысымен деформацияланады, бұл [78, б. 12690] осы әдебиетте ұсынылған дислокациялық ілмектердің механизімімен сәйкес келеді. Нитрид қабаттары қосарланған сызықтық деформацияларға ұшырайды. Көпқабатты CrN/ZrN/Cr/Zr жабындар ұсынылған дефомация механизмдеріне салыстырмалы түрде сезімтал және жоғары қаттылық мәндеріне қол жеткізуге ықпал етеді деп болжауға болады. Кіріспеде айтылғандай, қаттылық жақсы тозуға төзімділікті және жабындардың корғаныш касиеттерін камтамасыз ететін жалғыз параметр емес. M_{e1}N/M_{e2}N/M_{e1}/M_{e2} архитектурасы бар көпқабатты құрылым соғу тұтқырлығын, тұрақтылығы мен беріктігін және адгезиялық тозуға төзімділігін арттыру негізінде жоғарғы трибологиялық қасиеттерге ие болуы мүмкін деп күтіледі.

Біздің тарапымыздан зерттелген CrN/ZrN жабынның тозуға төзімділігін, бойынша алынған мәндерін бастапқыда жасалынған каттылығы әдеби шолудағы ғалымдардың нәтижесімен салыстырмалы түрде қарастырып өтеміз. Бір қабатты CrN, ZrN жабындары және көпқабатты CrN/ZrN жабындарын осы бір ғылыми жұмыста [38, б. 4026] салыстырмалы түрде қарастырған. Хром және цирконий қабықшаларын наноинденттеу арқылы алынған қаттылығы 22 және 29 ГПа, ал осы жабынның серпімділік модулі 252 және 243 ГПа мәніне ие болған. Яғни көпқабатты жабынның қаттылығы 29 ГПа және серпімділік модулі 250 ГПа-ға дейін төмендегенін көрсеткен. Көпқабатты жабындар үшін үйкеліс коэффиценттері мен тозу жылдамдығы екі қабатты жабындардың азаюымен артатыны белгілі. Бұл жағдайда қалыңдығының CrN/ZrN жабынының ең төменгі үйкеліс коэффициенті 66,7 нм қалындықтағы жабын үшін 0,32 құраса, ал CrN/ZrN жабынының ең жоғарғы үйкеліс коэффициенті 0,54 мәніне ие болған. Жоғарғы тозу жылдамдығы жабынды кесу кезінде деформация микрожарықшақтармен туындайтын иілгіштік немесе қиындықтарға қарсы тұра алатындығын көрсеткен. Өлшемі 11,7 нм көпқабатты жабынның ең жоғарғы тозу жылдамдығы 5,5 × 10⁷ мм³/м құраған. Яғни, біз зерттеген жабынның қаттылығынан әлдеқайда төмен екенін көреміз.

Жоғарыдағы CrN/ZrN/Cr/Zr жабынына жүргізілген зерттеумен қатар жабындардың каттылығында көпкабатты бірнеше анықтадық [152, б. 03TFNMC73-3] алынған қаттылықты анықтау нәтижесі берілген. Альтернативті уштік нитридті және бинарлы металл қабаттарына негізделген аралас анықтауда, яғни (TiMo)N/TiMo, көпқабатты жабындардың қаттылығын (CrMo)N/CrMo, (CrZr)N/CrZr), (TiCr)N және (MoZr)N/(MoZr) көпқабатты тұндырылған күйдегі жабындардың қаттылығын Shimadzu HMV-G Micro Vicers қаттылықты өлшеу құралын қолдана отырып, микро-Виккерс әдісімен зерттедік [153, б. 149]. HV0.1 жабындарының орташа қаттылығы 2700 құрады, ал HV0.5 және HV1 сәйкесінше 2250 және 1700 тең болды, бұл олардың қатты қорғаныс жабыны ретінде қолдануда тиімді екенін көрсетеді.

Сонымен бірге, салыстырмалы түрде MoN/CrN жабынының қаттылығын анықтадық [155, б. 78]. Жабынға трибологиялық сынақтар CSM Instruments трибометрінде «шар-диск» сызбасы бойынша ауада жүргізілді. Диаметрі 6 мм, композитті Al₂O₃ материалынан жасалған, 6 H жүктемедегі, сырғанау жылдамдығы 10 см/с болатын шар қолданылды. Қаптамалардың қаттылығы микровиккерс әдісімен DM-8 қаттылықты сынағыш құралының көмегімен өлшенді және индентордағы жүктеме 0,2 H құрады.

Келесі 30-суретте қарсы денені жүктегеннен кейінгі беттің кескіні және тозу ізінің типтік морфологиясы берілген. Сыналған жабын төсенішке жақсы орналасқанын көрсетеді. Тозу профилі қарсы дененің симметриялы формасын береді.



а) Қарсы денетаңбасы, б) Тозу іздері

Сурет 30 – MoN/CrN жабынының тозу іздерінің бейнесі

Жоғарғы қысым кезінде адгезиялық тозу материалдың бір бетінен екінші бетіне ауысуынан болатындығы атап өтіледі. Тасымалданатын материалдың мөлшері байланыс күшіне қатысты, ол Al₂O₃ және MoN/CrN жабындысының электронды құрылымын және олардың бір-бірімен қатты ерітінді немесе металаралық қосылыстар түзуіне тікелей байланысты.

Төмен қысымда жабын алынған жағдайда абразивті тозу механизімі пайда болады, бұл біздің ойымызша жабынның пайда болу процесіне де, нитрид қабаттарындағы әртүрлі кристалды торлардың фазалық сәйкессіздігіне де байланысты. Нәтижесінде үйкеліс коэффициентінің біртіндеп жоғарылауы (0,62-0,65) қарсы дене жабын бетіне қолданылғаннан кейін жүктеменің (3,65-3,82) артуына пропорционалды болып келеді. Жабындарды трибологиялық сынау қысымның өзгеру механизімдеріне және алынған жабындардың қаттылығына айтарлықтай әсерін көрсетті. Алынған қаттылықтың мәні 42,3 ГПа-ға дейін жетті, бұл қосқабат қалыңдығының төмендеуімен және аралық байланыстардың өсуімен, сонымен бірге, жабындардың жоғары адгезиясы мен тозуын қамтамасыз ететін наноөлшемді эффектілермен қамтамасыз етіледі. Алынған элементтердің тереңдікте орналасу профильдері қабаттардың біртектілігін және жабындардың жақсы сапасын көрсетеді.

3.4 CrN/ZrN/Cr/Zr қабаттарын зерттеуде қолданылған молекулалық динамика әдісімен жүргізілген есептеулерді эксперимент нәтижелерімен салыстыру

Көптеген әдістерді қолдана отырып зерттелген көпқабатты жабын құрылымы бойынша алынған нәтижелерді молекулалық динамика әдісімен CrN(001)/ZrN(001) есептеулермен салыстырамыз. жургізілген гетероқұрылымын (бұдан әрі CrN/ZrN гетероқұрылымдары) зерттеу үшін zзерттеу бағыты бойынша алынған 64 атомдық B1(NACl)-CrN және B1-ZrN текшелік ұяшықтардан құралған 128-атомдық суперұяшықтар қарастырылды. Парамагниттік Cr10,5Cr10,5N магниттік ретсіздігін модельдеу үшін арнайы квази-кездейсоқ құрылымдар (SQS) әдісі қолданылады [156]. Біз қырлық центрленген кристалды қосқабатты қоспа үшін жасалған 32 атомдық текшелік екі компонентті SQS құрылымын қолдандық. Осылайша, CrN нитридінен алынған SQS суперұяшықтың құрамында 64 атомның бар екенін көреміз, себебі азотты торлар белсенділік атқармады [142, б.11].

Бұл есептеулер мерзімді шекаралық шарттармен ESPRESSO кванттық кодында жүзеге асырылған молекулалық динамика әдісіне байланысты [99, б. 3] тиімді потенциал әдісін қолдана отырып жүргізілді. Пердью, Бёрк және жалпылама градиентті жуықтауы корреляциялық Эрнцерхоф [93, б. 5188] алмасу энергиясы мен потенциалы үшін пайдаланылды, ал Вандербилттің ультражұмсақ әсерлі тиімді потенциалдары электронды-иондық өзара эрекеттесуді сипаттау үшін қолданылды. Толық энергияны біріктіру өлшемі 1,36 × 10⁻⁵ эВ бірлігін құрады. Энергияларды біріктіру 0,272 эВ енінің мәнімен алынған арнайы бағдарламалық жасақтама көмегімен жүргізілді. Бройден-Флетчер-Гольдфарб-Шонно құрылымдар Барлык бастапкы алгоритімін қолдана отырып, атом негізіндегі векторларды және элементар атомдарды ұяшықтардағы орналасқан бір уақытта элсірету арқылы Атом күштері 25,7 МэВ/Å мәнінен, ал оңтайландырылды [100, б. 439]. кернеулер 0,1 ГПа мәнінен аз және құрылымдық оңтайландыру кезіндегі жалпы энергия өзгерісі 1,36 МэВ мәнінен аз болған жағдайда атомдардың босаңсуы толық аяқталды деп саналады.

Қатты ерітінділердің серпімді модульдері ElaStic бағдарламасының көмегімен зерттелді [48, б. 742]. Поликристалды қатты ерітінділер үшін көлемі (В), ығысу (G) және Юнг (Е) модульдері, сонымен бірге Пуассон коэффициенті С_{іј} есептелген [101, б. 205]. Есептелген В және G мәндерін ескере отырып, Виккерстің қаттылығы (H_v) эмперикалық модельдеудің көмегімен бағаланды.

Осы B1-CrN (4,106 Å) және B1-ZrN (4,595 Å) үшін есептелген тор параметрлерін эксперимент бойынша алынған мәндермен салыстыруға болады: сәйкесінше 4,14 Å және 4,60 Å. 8-кестеде өзге тәжірибелер мен теориялық зерттеулерде алынған мәндермен салыстырғанда B1-CrN және B1-ZrN үшін есептелген серпімділік тұрақтылары мен модульдердің мәндері көрсетілген [157].

Кесте 8- Серпімділік тұрақтылар С_{іі}, серпімділіктің көлемді модулі (В), ығысу модулі (G), Юнг модулі (Е) және Виккерстің қаттылығы (H_v). Барлық өлшемдер ГПа-мен алынған [157]

Фаза	C11	C12	C44	В	G	Е	Hv
CrN	583.1	121.3	123.0	275.0	158.5	398.8	17.3
	(540) ^a	(27) ^a	(88) ^a			(400) ^b	(17.8) ^c
	{516} ^d	{115} ^d	{116} ^d	${248}^{d}$			
	{538} ^e	$\{88\}^{e}$	{143} ^e				
	$\{569\}^{f}$	$\{209\}^{f}$	$\{4.6\}^{f}$	$\{329.1\}^{f}$	$\{41.2\}^{f}$	$\{118.7\}^{f}$	
	{649} ^e	{99} ^e	{145} ^e	{282} ^e	{188} ^e	{461} ^e	
ZrN	498.0	124.6	111.7	249.1	137.4	348.1	14.8
	(454) ^g	(121) ^g	(124) ^g	(216,240) ^h	(138,155) ^h	(390,392) ^h	$(15.0)^{i}$
	{524} ^j	{107} ^j	{118} ^j	{246} ^j	{149} ^j	{372} ^j	
				(240,285)			
				k			

Есептелген мәндер басқа ғалымдардың жұмыстарының тәжірибелік және теориялық сипаттамаларының нәтижесімен сәйкес келді, бұл біз таңдаған есептеу әдістерінің сенімділігі мен дұрыстығын растайды.

Жабынның трибологиялық қасиеттерін зерттей отырып, есептеу жүргіздік. беріктігінің Жабын жоғарылауына әкелетін жұмыстарын факторларын нанокабатты жабындардың баска табу ушін CrN/ZrN гетероқұрылымын суперұяшық ретінде есептеп, талдадық. Біз осындай гетероқұрылымға ерекше назар аудардық, себебі, қолданылатын жабындар кристалиттерінің басым бағытымен (001) құрылымдалып, сипатталған. Сондайақ, қолданылатын көпқабатты CrN/ZrN/Cr/Zr жабындардағы CrN/ZrN қатаң гетероауысулары олардың беріктік қасиеттерін анықтайды деп болжаймыз.

Келесі 31-суретте құрылымдық оңтайландырудан кейінгі CrN, ZrN және CrN/ZrN гетероқұрылымдарының фазалық асқын элементтерінің атомдық жиынтықтары көрсетілген. CrN/ZrN гетероқұрылымының бір құрылымдық ерекшелігіне назар аударайық, негізі ол өтпелі металл нитридтеріне негізделген басқа гетероауысуларға тән. Бұл бөліну шекарасының айналасындағы азот атомдарының қисық сызық жасап орналасуы. CrN/ZrN ауыспалы қабаттары арасындағы қашықтық B1-CrN және B1- ZrN қабаттар арасындағы орташа қашықтықпен салыстырғанда аздап азаяды (0,14%). Қабат аралық барлық саңылаулар сәйкесінше CrN және ZrN текшелерімен салыстырғанда кішірейіп, ұлғаяды. Бұл бөліну шекарасындағы байланыстар әр қабаттың ішіне қарағанда күшті екенін көрсетеді. CrN қабаты үшін магниттік моменттердің мәндері хром атомдарының жергілікті ортасына байланысты 2,0-2,2 мкВ аралығында өзгереді. Бұл 37-суретте көрсетілген суперұяшықтарды салыстыру CrN/ZrN гетерожүйесінде CrN және ZrN тетрагональды түрде деформацияланғанын анық көрсетеді. Бірінші жуықтауда CrN/ZrN гетероқұрылымын с осі бойымен тураланған екі тетрагональды ұяшықтардың гетероқұрылымының векторына тең негізгі вектордың (8,891 Å) қосылуы ретінде қарастыруға болады. Яғни, тетрагональды CrN және ZrN ұяшықтар үшін с/а қатынасы сәйкесінше 1-ге тең. Ал, гетероқұрылымды ұяшықтардың көлемі B1-CrN және B1-ZrN ұяшықтарының орташа көлемінен 2,8%-ға артық.



a) CrN және ZrN; б, с) CrN/ZrN гетероқұрылымдары

Сурет 31 – Асқын ұяшықтардың атомдық конфигурациялары

үшін Гетероқұрылым суперұяшықтардың yz жазықтығына екі проекциясы көрсетілген. Ірі көк шарлар – Zr, орташа жасыл және сұр шарлар – Cr, ал ұсақ күлгін шарлар – N. Гетероқұрылымның механикалық қасиеттерін ZrN талдау үшін біз тек қабаттарын қарастырамыз, себебі онын гранцентрленген тетрагональ тәрізді құрылымы төртатомды қырларыцентрленген тетрагональды ұяшықтар түрінде берілуі мүмкін. Ал. хром нитридіне қатысты кездейсоқ 64 атомдық магниттік ұяшықты қарастыру керек, себебі, нақты атом санымен бұл нитридті алатын болсақ, мұндай құрылымның серпімді қасиеттерін қолайлы дәлдікпен зерттеу қиынға соғады. Алайда, осыған қарамастан, ZrN қабатының кернеулі күйі мен серпімділік қасиеттерін анықтай отырып, CrN/ZrN гетероқұрылымының механикалық касиеттері туралы болжамдар жасай аламыз.

Тетрагональды ортаға бағытталған модельдік құрылымының с векторы еркін параметр болғандықтан, ұяшықтардың көлемі (V), Виккерс бойынша кернеуі мен қаттылығы әртүрлі с мәндерімен есептелген (32-сурет).



Сурет 32 – с/а қатынасына байланысты төрт атомды көлемдік-цетрленген тетрагональды ZrN ұяшықтарының көлемі (V) мен кернеуі және Виккерс бойынша қаттылығы (HV)

Суретте с/а қатынасына байланысты атомдағы ұяшықтардың көлемі, HV BCT ZrN кернеуі мен қаттылығы көрсетілген. Сонымен, А және В нүктелері бойынша есептеулер келесі жағдайда жүргізілгенін көрсетеді: А) тетрагональды CrN және ZrN с-векторларының қосындысы гетероқұрылымның с-векторына тең, B) ZrN бір атомына арналған ұяшықтарының көлемі B1- ZrN көлеміне тең болып келеді. Гетероқұрылымдағы ZrN өзінің сығу кернеуін иемденетінің 32суреттен көруге болады, ол с/а жоғарылаған сайын азаятындығын көреміз (5-17 Тиісінше, CrN кеңейтілу кернеуінде болуы керек, себебі, ГПа шамасында). гетероқұрылымның жалпы кернеуі нөлге тең. Есептеулер нәтижесінен көретініміз, Виккерс бойынша қаттылық HV B1-ZrN 14,8 ГПа шамасына дейін өзгереді. Осылайша, қолданылған наноқабатты жабындардың беріктігінің артуын бақылау жеке қабаттардың кернеулік күйінен туындауы мүмкін емес деп санауға болады. Сонымен бірге, өзіндік сығушы және созушы кернеулері бар қабаттардың реттілігі дислокациялардың қозғалысының алдын алады, бұл өз кезегінде беріктіктің артуына ықпал етеді.

Үшінші бөлім бойынша қорытынды

Жабынды ионмен импланттауға дейінгі алынған зерттеу нәтижелері, микро- және наноқұрылымдық талдаулар ауыспалы металдар мен олардың нитридтерінің кубтық фазалары бар поликристалды қабықшаларды көрсетті. CrN және ZrN екі негізгі фазаларында (200) және (111)/(200) жазықтықтарында кристалл өсімі басым болды. ZrN, CrN фазалары қырлары центрленген текшелік торының барын көрсетеді, ал металды қабаттар Сr- көлемдік центрленген текшелік тор, Zr-қырлары центрленген текшелік торлар ретінде анықталды. CrN және ZrN қабаттарының шекараларына жақын орналасқан наноқабаттар ақаулы құрылымды талдау мен нанокристалиттердің өлшемдерінің аздығына, сонымен бірге нанокристаллиттер жазықтығының бағытын өзгерткеніне қарамастан дислокацияның болуын анықтады.

Сонымен бірге, (001) CrN/ZrN гетероқұрылымын молекулалық динамика әдісімен алынған есептеулер бөліну шекараларындағы байланыстар әр қабат ішіндегі байланыстарға қарағанда өте мықты екендігін көрсетті. Тұндырылған наноқабаттардың беріктігінің артуы жеке қабаттардың кернеулік күйінің әсерінен болуы мүмкін емес деп болжам жасалады.

Жабындардың (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) құрылымдық-фазалық күйі мен механикалық сипаттамаларының өзара байланысы зерттелді. Жабынның Виккерс сынағы бойынша зерттеліп, алынған нәтижесінен қаттылықтың мәні 29 ГПа-ға өлшеміне дейін артқанын көреміз. Жабынның тозуға төзімділігін арттыру үшін қаттылықпен қатар жабынның құрамы әсер етеді. Яғни, нанокомпозитті жабынының наноқаттылығы және Юнг модулі 34 ГПа және 330 ГПа болады.

Ал, жабынды наноинденттеу арқылы алынған мәліметтер бойынша, бұзылуға дейінгі H/E* серпімді соқтығысу 0,1 ГПа және H³/E*² иілгіштік H^{3}/E^{*2} деформациясының кедергісі 0,36 ГПа көрсетті. H/E*мен қатынастарының жоғары болуы көпкабатты CrN/ZrN/Cr/Zr композитті жабынының CrN/ZrN жабынына қарағанда бұзылу тұтқырлығы жоғары болатындығын көрсетеді.

4 РАДИАЦИЯЛЫҚ ДИФФУЗИЯ ЖӘНЕ МИКРОСЕГРЕГАЦИЯ ЕСЕБІНЕН КӨПҚАБАТТЫ НАНОКОМПОЗИТТІ CrN/ZrN/Cr/Zr ЖАБЫНЫНДА КРЕМНИЙМЕН БАЙЫТЫЛҒАН ИНТЕРФЕЙСТЕРДІҢ ҚАЛЫПТАСУЫ

Жабынды алу және оны ионды импланттау комбинациясы тозуға төзімді антифрикциялық беттерді жобалау мен модификациялау кезінде пайдалы болуы мүмкін. Бұл зерттеу жұмысымызда тот баспайтын болаттан жасалған төсеніште орналастырылған көпқабатты CrN/ZrN нитридті жабынға энергиясы 60 кэВ болатын төмен энергиялы Si иондарымен импланттаудың әсері зерттелген.

Жабынды кремний иондарының 1×10^{-17} см⁻² сәулелену мөлшерімен импланттудан кейінгі, оның құрылымын, фазасы мен құрамын қосымша экспериментік (XRD, HRTEM, EDS, SIMS) және теориялық зерттеу (SRIM, молекулалық динамика әдісі) әдістері қарастырылды.

4.1 Кремний иондарымен имплантталған көпқабатты жабынға SRIM бағдарламасының көмегімен жүргізілген есептеулер нәтижесі

Жабынды кремний ионымен импланттаудан кейін алынған нәтижелер басылып шыққан бірнеше мақаламызда көрсетілген [158]. Алдымен Монто-Карло әдісімен ионмен имплантталған аумақтың тереңдігін модельдеудің және зақымдануды анықтаудың стандартты бағдарламасы болып табылатын SRIM-2008 бағдарламалық жасақтамасын қолдана отырып, Кинчин-Пиз моделінің көмегімен CrN/ZrN жабындысыдағы иондық импланттауды модельдеу үшін жүргізілді Иондардың ығысуының бағалау жұмыстары [159]. шекті энергиялары серпімді соқтығысу кезінде тордың түйініндегі атомға түсетін Е берілетін шекті Е_{тах} энергиясы арқылы энергиясының төмендеуімен анықталады: [160].

$$E_{\max} = \frac{4m_{ion}}{(m_{ion} + M)^2} \times E$$
(11)

мұндағы, М және тион – атомның және ұшып түсетін ионның массалары. Сонымен, шекті энергияны алу үшін, мысалы, Е энергиясы бар Si иондарымен CrN/ZrN жабынын сәулелендіру кезінде цирконий қабатында бос орын қалыптастыру үшін, серпімді соқтығысу нәтижесінде пайда болған энергияны Zr атомының тор түйінінен ZrN жабынына ауыстыру үшін қажетті ығысу Е_{тах} энергиясын E_d энергияға алмастыру қажет. Осындай энергияны алмастыру алсатыру процестері хром мен азотқа да қатысты болып келеді.

Келесі SRIM әдісімен алынған мәліметтер CrN/ZrN жабынының бетіне кремний иондарының ену тереңдігін көрсетеді (33-сурет). Бұл кезде алынған 60 кэВ теріс иондар энергиясы қоспаны 50-60 нм шамасында тиімді таратуға қолайлы болды. Кремнийдің орташа атомдық концентрациясы 17 ат.% төмен және тор түйіндерінен ығыстырылған атомдардың (dpa) (>100) жоғары саны берілетін (1×10^{17} ион/см⁻²) флюенс шегінде кең ауқымды радиациялық процестердің басымдылығын айқын көрсетті. Есептеу графигі CrN және ZrN қабаттары арасындағы бос орынның түзілуіне өзгермелі тығыздық пен

энергияның түзілуінің себепші екенін нақтылап, көрсетіп береді. Бұл жерде неғұрлым қарқынды тор түйіндерінен ығыстырылған атомдардың саны ZrN қабаттарында орналасады және сол жерде жинақталады, дегенмен, бұл бос орындар ішінде кремний байқалмайды. Тор түйіндерінен ығыстырылған атомдар жылдамдығының артуы зақымдану эволюциясына үлкен әсер ететіні белгілі. Алайда, интерфейс аймақтарына жеткеннен кейін тор түйіндерінен ығыстырылған атомдардың саны күрт төмендейді. Бұл тұндырылған гетероқұрылымдардың жоғары радиациялық тұрақтылығын болжауға негіз болады.



Сурет 33 – CrN мен ZrN қабаттарын 1 × 10¹⁷ ион/см² флюенсте, энергиясы 60 кэВ Si ионымен сәулелендіру кезіндегі диапазоны (жасыл сызық) мен зақымдануын (қызыл сызық) (Кинчин-Пиза режимі) SRIM бағдарламасымен есептеу нәтижесі

SRIM профильдерін мұқият қарағанда ZrN қабаттарында dpa-ның жинақталуы CrN қабатына қарағанда әлдеқайда жоғары екенін байқауға болады. Бұл негізінен ауыспалы қабаттардың әртүрлі тығыздығына байланысты болып келеді. Қайтару кластерлері түйіршік шекаралары арқылы қозғалады және жабынның ішінде көп мөлшерде кремнийдің шашырауын тудырады. Құрылымның өзгеруін ZrN қабатының тозаңданған хромды ішінара сіңіруінен де көруге болады, және имплантталған қабаттар арасындағы жанама шекарада да көрініс табады. Ығыстырылған хром атомдары бөліну шекараларына жиналады, бірақ уақыт өте келе, атом тығыздығының өзгеруіне байланысты, олар бос аралық орындарға көшуге мәжбүр болады. Ионды импланттау процесінде тығыздықтың өзгеруі тәжірибелік және есептелген мәліметтер арасындағы сәйкессіздіктің де болатындығын көрсете алады. Тұрақтылығы жоғары және салыстырмалы түрде ионның аз қозғалысы радиацияға төзімді құрал-жабдықтар құрастыру кезінде, бұл жүйені пайдалануға болатындығын көрсетеді. Бірақ бұл жүйені пайдалану иондардың жоғары әнергиясымен және

температурасымен қосымша зерттеулер жүргізгенде ғана қолайлы болып келеді.

4.2 Имплантталған CrN/ZrN/Cr/Zr көпқабатты жабынның микроқұрылымы мен фазалық құрамы

Кремний иондарымен имплантталған көпқабатты жабынның құрамын талдау рентгендік дифракциялық (XRD) фазалық талдау әдісімен жүргізілді.

Алынған нәтижелер 34-суретте нанокристаллиттердің бағдарланған (200) өсіміне жатқызылатын (311), (220) және (222) жазықтықтардың орташа қарқындылығымен, ZrN және CrN-ның ҚЦТ (200) жазықтығынан дифракцияның басымдылығын көрсетеді. Металды (алтыбұрышты) фазаға немесе кремнийдің кристалды фазасына қатысты кристаллографиялық шыңдар байқалмады. Сондықтан оның жабындағы үлесі шектеулі екенін көреміз. Құрылымдардың эволюцияның, яғни шыңдардың интегралдық кеңдігінің, қабықша қалыңдығына тәуелділігінен болат төсеніштеріндегі шыңдардың орналасуы шешуші рөл атқарады.



Сурет 34 – Әртүрлі қалыңдықтағы CrN/ZrN жабындарының рентгенографиясы (SS1=6,3 мкм, SS2=8,3 мкм, SS3=10,5 мкм)

Сонымен, SS1-ден (жуық мәні 6,3 мкм), SS3-ке (10,5 мкм) дейін (200) үлкен бұрыштарға қарай шағылысу көрінісінің ығысуы байқалады. Осы кезде Шеррер көмегімен есептеулер нәтижесінде түйіршіктің мөлшері 10-14 нм аралығында өзгереді. Ионды импланттаудан кейінгі θ-20 XRD кең ауқымды сканерлеу нәтижелері бойынша, түйіршіктің 8 нм өлшеміне дейін төмендеуін ескермегенде, басқа айтарлықтай өзгерістер анықталған жоқ. Бұл негізінен рентген сәулелерінің тиімді жолмен жабынға ену тереңдігіне байланысты шамамен 2 мкм, ал иондық импланттау аумағы (жуық шамамен 100 нм) айтарлықтай аз болғанын көрсетеді. Қорытындылай келгенде, HRTEM теріс кремний иондарының әсерінен болатын микроқұрылымдық өзгерістерге толық талдау жасалды. Бұл суреттен анықталмаған шыңдар тот баспайтын болаттан жасалған төсенішке сәйкес келетінін көреміз.

35-суретте имплантталған үлгінің Келесі көленен қимасы (SS3) бүлінбеген және кремний ионымен имплантталған бөлімдерінің HRTEM және SAED бейнесі көрсетілген. Электронды дифракциялық сақинаны өлшеу үлгінің айқын поликристалды табиғи қасиетін растады (35 (а), (б)-сурет). CrN және ZrN қабаттарының екеуі де дифракцияда көрінеді, яғни қабықша босаңсығаны байқалады. FFT бойынша доғалар (200) өсу бағытын растағаны туралы мәліметтер берілген (35 (с)-сурет). Осыдан, фазааралық үйлесімдік пен түрде эпитаксия потенциалды фазааралық беріктікті арттыруға және жарықшақтануға төзімділікті жоғарылатудың көзі бола алады. Келлердің [9, б. дислокация қозғалысының теориясына негізделген ұқсас босаңсу 5481 механизмдері CrN/ZrN және CrN/ZrN/Cr/Zr жүйелер үшін анықталды және ол осы [141, б. 1] әдебиеттерде толық сипатталған. Айта кету керек, жұмыста қарастырылып отырған құрылым (200) үйлесімді өсуі мен 9 нм түйіршіктің наномөлшемділігі есебінен 34 ГПа-ға дейін наноқаттылықтың жоғарылағанын параметрлеріміз, көрсетеді. Алынған жұмыс сондай-ақ құрылымдық осы айтылған мәліметтерге сипаттамаларымыз мақалада өте уксас болғандықтан, біз механикалық қасиеттері де салыстырмалы түрде ұқсас болуы керек деген қорытынды жасаймыз.

Көпқабатты құрылым біртекті қалыңдығымен сипатталады, қосқабаттың орташа кезеңі $\Lambda = 26$ нм, шамамен 1-2 нм аралығында ауытқиды, бұл 3 есе айналу механизмімен тұнбаға түсудің жалпы кезеңділігі болып келеді. ZrN қабатының қалыңдығы (~16,8 нм) хром нитридіне қарағанда (~9,3 нм) әлдеқайда жоғары, сондықтан екіншісіне қарағанда жылдамырақ тұндыру жылдамдығын алу үшін, біріншісінің жоғарғы энергия көзіне ие болуы қажет [161]. Бірақ екі катодқада қолданылатын доғалық токтың бірдей мәндерін ескере отырып, көпқабатты жабындардағы ауыспалы қабаттардың қалыңдығы тек иондануға тәуелді бола алмайтындығын көреміз. Яғни, осыған негізгі себепші, қолданбалы ығысу арқылы үдетілген иондардың ағынымен төсенішті атқылау болып табылады. Хромның (1,3) бүрку коэффициенті цирконийге қарағанда (0,7) жоғары, бұл CrN (Y_{Zr}/Y_{Cr}=0.36) [50] қабаттарының екі есе жұқа болуына әкелетіндігін көреміз.

Жабынның микро және наноқұрылымдарын толық зерттеу үшін ТЕМ әдісі қолданылды. Жарықтандырғыш электронды микроскоп (ТЕМ) көмегімен зерттеу жүргізу үшін, FEI Xe (FIB) плазмасына бағытталған иондық сәулені қолдана отырып, үлгілер дайындалды. Үлгіні ТЕМ әдісімен зерттеуге дайындық алдында, яғни кесу кезінде оның бетіне зақым келтірмес үшін 10 нм қалыңдықтағы көміртекті қабықша қолданылды. Оны жағылғаннан кейін беткі қабатына бірден шығарып тастады да, молибденнен жасалған ТЕМ торына Рt элементін дәнекерледік. Соңында үлгінің соңғы қалыңдығын азайту және қалған аморфты беттегі зақымдануды жою үшін Fischione Model 1040 Nanomill көмегімен Ar⁺ ионды ұсақтауды қолдану арқылы жүргізілді. Сандық талдау Thermofisher Pathfinder бағдарламалық жасақтамасында Cliff-Lorimer әдісін қолдану арқылы жүзеге асырылды [162].

Жабынды кремний иондарымен импланттаудан кейін Рt қорғаныш қабаты астындағы үш жоғары қабат (35 (д)-сурет) Si жоқ аймақтағы тікбұрышты қабаттармен салыстырғанда айтарлықтай бұлыңғыр болып келеді. Бұл ионды импланттау кезінде серпімді емес шашырауды, сондай-ақ азоттың қайта шашырауын көрсетеді. HRTEM талдауының нәтижелері имплантталмаған аймақта мөлшері шамамен 10 нм болатын түйіршіктердің дамуын растады, ал кремний әсер еткен бөлікте түйіршіктер тереңдікке байланысты біртіндеп 8 нмден 4 нм-лі өлшемге дейін таралатынын көреміз. CrN (қызылмен белгіленген) және ZrN нитридтерінің бірінші қабатымен (жасылмен белгіленген) алынған Фурье түрлендірулері осы қабаттардың әлсіз алтыбұрышты кристалды құрылымын көрсетеді. SRIM бойынша ең жоғары кремний концентрациясы бар екінші CrN қабатында FFT дақтарының болмауы аморфты құрылымның болуын білдіреді.



а,с) Имплантталмаған б, д) Кремниймен имплантталған

Сурет 35 – CrN/ZrN жабынның көлденең қимасы бойынша алынған SAED және HRTEM кескіндерінің көрінісі

Имплантталған жабынның беткі қабатындағы құрамының едәуір айырмашылығы (төмендегі EDS талдауын қарауға болады) және бос орынның жинақталуы (dpa жоғары болуы) тордың жергілікті өзгеруіне және беткі энергияның төмендеуіне әкеліп соғады. Құрылымдағы ақаулардың қозғалысына байланысты жазықтықаралық қашықтықтың өзгеруі Cr-N және Zr-N байланысының ұзаруына әкеледі.

Бұл 36-суретте бетіне жақын Рt қабатының астында кремний иондарын импланттау арқылы пайда болған аморфты аймақ және карбид қышқылдарының (нитрид қышқылдарының) ішінара «иондық араласқан» қабатында аморфты аймақтың дифракциялық көрінісі байқалады, бірақ бұл аймақтың CrN мен ZrN фазаларына және қандай қабаттарына сәйкес келетінін болжау қиын.



Сурет 36 – Ион аралас беттік қабаттың аморфталған аймағының ТЕМ мен SAED көмегімен алынған көрінісі

Жабынға жүргізілген қосымша HRTEM талдауы 37-суретте көрсетілген, мұнда Cr-N қабаты (қызылмен сызылған) және ZrN бірінші қабаты (жасыл) алтыбұрышты құрылымды иеленеді, ал CrN қабаты (екінші) аморфты фазаны қамтитындығын көрсетеді [158, б. 16930].



Сурет 37 – CrN/ZrN жабынның HRTEM көмегімен алынған кескіні және имплантталған аймақтарына сәйкес келетін жылдам Фурье түрлендірулерінің үлгілері (FFT)

Бұл жерде тордың сәйкес келмеуі алтыбұрышты фазаның дамуын тудырады, дегенмен, алтыбұрышты фазаның түзілуі хром нитридінің екінші қабатында кремний концентрациясы жоғары болғанда тоқтайды. Бұл аймақтағы Si-N аморфты байланыстары энергетикалық тұрғыдан анағұрлым қолайлы [38]. Сондай-ақ, жоғары ZrN қабатының қалыңдығы бүркілген CrN қабатының ішінара шығыны есебінен арта түсетіні байқалады, дегенмен бұл аймақтың шекаралары бұлыңғыр болғандықтан оны анықтау қиындық тудырады.

4.3 Кремний ионымен импланттаудың CrN (2-ші қабат) және CrN (3ші қабат) интерфейстерінің шекарасындағы микросегрегация мен диффузия процестеріне әсері

Көпқабатты жабынды кремний ионымен импланттауға дейінгі және одан кейінгі CrN/ZrN көпқабатты құрылымының алғашқы қабаттарының STEM-EDS талдауы теріс иондардың жоғары қабаттарының стехиометриясына қосқан үлесін көрсетеді (38-сурет). Көпқабатты наноқұрылымды жабынның бірінші қабаттарының элементтік құрамы бойынша нәтижелерін талдау (STEM, SIMS, MAP-EDX) диффузия, CrN торында кремнийдің еруі және бөліну сияқты үрдістерге байланысты бірінші қабаттар құрылымында айтарлықтай өзгерістер болғанын көрсетеді. Осыдан, әртүрлі процестерді болжауға болады, атап айтқанда диффузия, CrN торындағы кермнийдің еруі мен микросегрегация процестері. Мұнда, Si_xN_y фазасы арқылы Cr-Si-N қатты ерітіндісінің және түйіршіктің (нано) қоршалған ортасының жоғарғы қабаттарында, дәлірек айтқанда 2 мен 3-ші қабаттарының жоғарғы жағында стехиометрия (Cr₂₀Si₁₀Zr₂₈)N болатындығын көреміз, сол кезде олардың арасындағы аралықта ZrN қабатында стехиометрия айтарлықтай ерекшеленеді, айта кетсек, (Cr₂₀Si₆Zr₂₅)N қалыңдығы 10 нм құрайды. Жабынды кремний ионымен импланттауға дейінгі кезеңде CrN қабатының қалыңдығы 16,5÷17,2 нм, ал ZrN жуық шамамен 26 нм құрады, ал импаланттау нәтижесінде ZrN қабаты 35÷36 нм-ге дейін ұлғайған (38-сурет) [163].



Сурет 38 – MAP-EDX имплантталған және тұндырылған үлгілердің элементтік құрамын салыстыру

Иондар әсер еткен қабаттардың пішіні, құрылымы және атомдардың таралуы бастапқы қабаттардан айтарлықтай ерекшеленеді. ZrN қабаты SRIM модельдеуіне сәйкес кремний (ішінара N) бөлшектерінен (90-100 dPa) туындаған Zr ығысу каскадтарының нәтижесінде 26 нм өлшемінен 35-36 нм өлшемге дейін ұлғайғанын көрсетеді (39-сурет).

Жабынды зерттеудегі жартылай сандық бағалаудан алынып, жинақталған профильдер (Cliff-Lorimer әдісі) 39 (а)-суретте көрсетілген. Осы аумақтағы орташа мөлшері 6,1 ат.% болатын хромның екінші және үшінші қабаттарында кремнийдің атомдық үлесінің шыңы 10±0,3 ат.% құрайды. Атом құрамында ионды импланттаудың әсерінен болатын өзгерістерді анықтау үшін дәл осындай сандық бағалау әдісі қолданылады (39 (б)-сурет) Олар жасыл аймақта 0,3 % кремний шамалы фондық сигнал береді (жүйелік қателік консервативті түрде 1-2 пайызда бағаланады) және имплантталған аймақтағы концентрациясы (39-сурет) 5,5 %, бұл EDS көмегімен жүргізілген сканерлеу нәтижесімен ішінара байланысты болды. Сонымен бірге, имплантталған қабаттар арасындағы шекаралар біркелкі болып көрінбейді, сол себепті иондарды араластыру маңызды механизімдердің бірі болып табылады. Хромда кремнийдің орташа еруін (бөлме температурасында 10 ат. %-ға дейін) бөлме температурасында Сr-Si күй диаграммасынан көруге болады [164].



а) типтік сканерлеу, б) жартылай сандық бағалау

Сурет 39 – 60 кэВ энергиялы кремниймен имплаттаудан кейінгі CrN/ZrN жабындыдағы EDS сызығының типтік сканері және белгіленген қабаттардың массалық құрамының мәндерін жартылай сандық бағалау

Имплантталған үлгіде азот жабын бетінен ішке қарай қайта бөлінеді және оның концентрациясы бастапқыға қарағанда 2-2,5 есе жоғарылайды. Бұл цирконийдің E_d энергиясы хромға қарағанда едәуір аз болуына байланысты, сондықтан біз цирконий шыңының шамамен 2 есе кеңеюін байқаймыз және қарқындылықтың төмендеуін көреміз. Сонымен қатар Cr-Si күй диаграммасынан бөлме температурасында Cr-да 10 атомдық % -ға дейін кремнийдің жақсы еруін көруге болады.

Екінші реттік иондық масс-спектрометрия көмегімен элементтердің таралу тереңдігіне талдау жүргізілді (40-сурет). Хром қабаттарында және интерфейстерде кремнийдің болуы туралы белгіні растау үшін SIMS көмегімен элементтік талдау (жоғары дәлдікпен) жүргізілді. Жабын бойымен элементтердің типтік таралуына тоқталамыз. Барлық қабықша құрамының біркелкілігін тексеру үшін талдау 300 × 300 мкм (40-сурет) (иондық ток 12 нА) және 450 × 450 мкм (41-сурет) (иондық ток 55 нА) болатын, бірнеше жеке аудандарда жүргізілді [158]. Кремний профилі SIMS бастапқы деректері

негізінде анықталған бейнесі 42-суретте көрсетілген. Бұл Si⁺ тогының сигналы тереңдікте өзгеріп отыратынын және бұл токтың жоғары мәндері ZrN қабаттарына қарағанда CrN қабаттарында байқалатындығын көрсетеді. Алайда, оның ең үлкен мәні CrN қабатының ортасында емес, CrN/ZrN шекарасына жақын жерде алынады. Алдыңғы тәжірибедегі STEM-EDS деректерін қолданып кейінгі өңдеу Si атомдарының концентрациясының қалыпқа келтірілген профильдерінде қолжеткізуге мүмкіндік береді, сонымен, 10 атомдық % ең жоғары концентрациясының шыңына жетеді. Алынған SIMS профилінің тереңдігі EDS сканерлеуге қарағанда тереңірек, яғни жабындағы кремнийдің таралуы 120 нм емес, 150 нм-ге дейін таралатындығын көреміз. Мұның себебі, кремнийдің кері көлемді таралуына байланысты ішінара эрозия болуы мүмкін, жабын тереңдігі бойынша жүргізілген SIMS әдісі себебі элементтер сигналдарының жергілікті тербелістеріне сезімтал болып келеді. Сонымен қатар, кремнийдің екі есе бөлінуін жоғарғы қабаттар арасындағы бөліну шекараларындағы шыңдардың концентрациясымен анықтауға болады және де бұл күй диаграммасында көрсетілген. Кремнийдің хроммен ерігіштігі CrN байланыстары жабынның ең шекті бөлігін алып жатқандықтан қиындайды, ал таза хромның ығысуы каскадтар арқылы жасалады. CrN торындағы азот атомдарының байланыс энергиясының төменділігі жылдам диффузияны тудырады.

Кремний тогының сигналы тереңдікте тербеледі және осы токтың үлкен мәндері ZrN қабаттарымен салыстырғанда CrN қабаттарында байқалады. Алайды, кремний тогының ең үлкен мәні CrN қабатының ортасында емес, CrN/ZrN бөліну шекарасына жақын орналасады.



Сурет 40 – SIMS көмегімен тереңдік профилін талдау. Кратер 300 × 300 мкм. Бастапқы ионды сәуленің тогы 12 нА



Сурет 41 – SIMS көмегімен тереңдік профилін талдау. Кратер 450 × 450 мкм. Бастапқы ион сәулесінің тогы 55 нА құрайды



Сурет 42 – SIMS көмегімен бастапқы деректер негізінде анықталған кремний профилінің бейнесі

Жабынның құрамында кемінде 10 ат.% кремний бар деп болжанады және тиісті түрде калибрленеді. Мұнда, бәсекелес екі процесті атап өтуге болады, олар кремнийдің радиациялық үдетілген диффузиясы және хром атомдарының сегрегациясы. Біз цирконий қабатының хромға радиациялық индукцияланған сегрегациясын көре аламыз, ол MAP-EDX қимасында айқын көрінеді (38сурет). Цирконийдің ауыр атомдарын енгізу серпімді соқтығысу процестерінен туындаған хром қабатында сегрегацияның жоғарылауына әкеледі. Сондықтан, хром қабатындағы бос орындардың шоғырлануы едәуір артуы мүмкін және осылайша радиациялық зақымдануды жоюды бастайды. Жабынды кремний ионымен импланттаудан кейінгі трибологиялық қасиеттері сипатталды. Трибологиялык сынама уйкеліс жағлайында Anton Paar құрғақ нанотрибометрінде (NTR2) үлгінің беткі қабатында қалыптасқан тозу іздерін өлшеу арқылы жүргізілді. Мұнда, 0,3 және 0,5 Н жүктемелері бар қарсы зат ретінде диаметрі 0,5 мм Si₃N₄ шар қолданылды, тозу сырғу жолының көлденең қимасының бет ауданы ретінде өлшенді және Intra Form Talysurf профилін өлшейтін құралдың көмегімен жазылып алынды.

Кремний бөлшектерінің CrN/ZrN жабынының тозуға қарсы тұруына септігін тигізетінін дәлелдеу үшін «шарикті штифт» сынағы қолданылады. Келесі 43-суретте трибологиялық сынақтардың нәтижелері көрсетілген.



a), в), д) 3D профильдері, ә), г), е) тозу іздері, б), с), і) 0,5 Н жүктеме түсіріліп, трибологиялық сынама жүргізгеннен кейінгі үйкеліс коэффициентінің орташа мәнінің өзгерістері

Сурет 43 – «Шарикті шкиф» әдісімен трибологиялық сынама жүргізу көрінісі

Жабынның тозуға төзімділігі алғашқы 1000 циклдан кейін беті 2521 мкм² болатын таза төсенішке қарағанда шамамен үш есе жоғары болды. Суретте жүктеме түсірілген жабынсыз болаттың бетін шарикті штифт әдісімен трибологиялық сынама жүргізгеннен кейінгі үйкеліс коэффициентінің орташа мәнінің өзгерісі мен CrN/ZrN үлгісі 0,3 H (35000 айналым) және 0,5 H (10000 айналым) түсірілген жүктемелердің нәтижесі көрсетілген. Тозу жолының екі ізі бойынша алынған CrN/ZrN жабынының трибологиялық сипаттамасы туралы мәліметтер берілді. Бірінші жолда (35000 айналымнан кейін) тозу ауданы 24,7 мкм², ал екіншісінде (10 000 айналымнан кейін) 12,9 мкм², ал үйкелістің орташа коэффициенті 0,25-0,37-ден 0,19-0,22 аралығында өзгергенін көреміз. Тозу жолдарының екеуінде де сырғанау бағыты бойынша ешқандай ақаулар байқалмады.

Тозу профильдерін мұқият зерттеу негізгі тозу механизмі Si₃N₄ аналогының қажалуы екенін көрсетті. Бұл сонымен қатар тәжірибеден кейін жүргізілген терең ойықтарды EDS сканерлеумен зерттей отырып, растайды. 3D профильдерінде көрініп тұратын жарықтар байқалмады. Ионмен имплантталған жабынның тозуға төзімділігін зерттегеннен кейінгі, тозған жабын бетінің көрінісі 44-суретте көрсетілген.



Сурет 44 – Имплантталған үлгінің тозу сынағынан өткеннен кейінгі тозған бетінің SEM арқылы алынған бейнесі

Бірнеше сырғанау айналымдарынан кейін хром қабаттары бұзылып, тозу салдарынан үйкеліс артады. Кейінгі өзара әрекеттесулер (төмен үйкеліс коэффициенті) енгізілген кремний фазасының әсерін бүкіл тозу жолында анықтайды. Сонымен қатар, үйкеліс коэффициенті сырғанау уақытына қатысты пропорционалды түрде артады деп айтуға болады. Үйкеліс күшінің одан әрі қанықтылығы және сызықтық тенденциясы 1000 айналымнан кейін пайда болады. Деформация аймағы циклдік жүктеме әсер ететін бөлшектерге қатты тәуелді. Тіпті композицияның жергілікті сәйкессіздігі күшті пластикалық деформацияны тудыратын сығу мен ығысу кернеулерінің жиналуына әкеліп соғады. Көпқабатты құрылым бойынша деформация сіңіргіштігі 1000 айналымнан кейінгі тозу кезінде үйкеліс коэффициентінің сатылы формасының бастауы болып табылады.

Жабыны бар болаттың тозуға төзімділігінің артқанын трибологиялық сынақтар растайды. Сонымен қатар, кремнийдің өзін-өзі майлау эффектісінің эсерінен үйкеліс коэффициенті, тіпті CVD көмегімен алынған, сүзгіден өтпеген процес нәтижесінде де пайда болған кедір-бұдыр бет үшін де жоғарылаған [25, б. 327]. Үйкеліс коэффициентінің мәні [67, б. 31] зерттелген ғалымның еңбегіндегі ($\mu = 0,2$) магнетронды тұндырумен алынған ($\mu = 0,4$) Cr-Si-N нанокомпозит үшін айтарлықтай төмен. Жабын беттің 3D профильдерінде үйкеліс механизімін көрсететін жарықтар жоқ. Алайда, CrN/ZrN тозуға төзімділігі CrN және ZrN қабаттары арасындағы модуляция коэффициентіне байланысты сақталады, ал хром нитридінің тозуға төзімділігін арттыру үшін Л = 20-30 нм модуляция кезеңі жеткіліксіз. Керісінше, аморфты кремний нитридті арасындағы иілгіштік бөлшектері қабаттардың энергияның тасымалдануын тудыру үшін үшінші дене ретінде әрекет етеді. Циклдік кернеу эсерінен бөлінген бөлшектер жоғары қарай лақтырылады немесе үздіксіз қабаттарға батырылады. Осыған ұқсас нәтижелер үйкеліс коэффициенті үнемі өзгеріп тұратын CrSiN/ZrN үшін де байқалады (Si өзара әрекеттесуі кезінде). Әрі қарай 1×10^{17} ион/см⁻² ағыны кезінде кремниймен импланттау жабынның жалпы тозу коэффициентін азайтады және Cr/Zr қалыңдығының арақатынасына қарамастан тозу механизімін өзгертеді. Дегенмен, интерфейс көлемін модуляция кезеңіне қатты әсер ететіндігін ескеру өте маңызды, сондықтан ол ұзақ мерзімді төзімділікті жақсартудың негізгі параметрі болып табылады.

Сонымен бірге, фазааралық көлем кремнийдің бөліну шекараларында қанша мөлшерде шоғырланатынын анықтайды. Тозуға оң әсер ететін паралелль процесс – бұл дислокациялық ілмектердің дамуы. Металл материалдары үшін бұл дислокацияық ілмектердің, призмалар мен бос орындардың аймақта қалыптасуы [13, б. 9851] ғылыми жұмыста зерттелген металл материалдарының тозуға төзімділігінің едәуір жоғарылауымен байланысты. Дегенмен, ұсақ түйіршікті керамикалық нанокомпозитті металдардан өзіндік айырмашылығын көрсету керек. Сонымен қатар, интерфейс эффектісі мен диффузия имплантталған аумақта атомдардың соқтығысуы нәтижесінде белгілі бір ZrN бұлыңғырлануынан көрінеді. қабатының Жазықтықаралық аймақтардың нанотүйіршіктер қалыптасуы, алдымен арасындағы қабаттардың ең интерфейстерге жақын (аз дәрежеде) жүруімен байланысты. Бұл шекті дислокацияның пайда болуының басталуына жатады, сондықтан наноқабаты құрылымның тозуға төзімділігі жақсарады.

Тәжірибелік мәліметтерді және молекулалық динамика әдісі бойынша есептеулерді талдағаннан кейін, біз қосдөңес кремний профилінің қалыптасу механизімі туралы болжам жасай аламыз. EDS көмегімен алынған және SIMSпен расталған кремнийдің концентрациясы екінші және үшінші CrN/ZrN қосқабаттарының арасындағы шекарада орын алады, ол хром нитридіне қарай жақсырақ ығысатынын көреміз. Алынған нәтижелерді түйіндей келе, 45суретте барлық мәліметтерді жинақтап көрсеттік.



Сурет 45 – Si ионымен имплантталған CrN/ZrN жабынына жүргізілген зерттеу нәтижелерінің толықтай жинағы

Атомдардың ассиметриялық таралуын дамытуға бірнеше факторлар себеп болды. Біріншіден – Zr және Cr торларының түйіндеріндегі ығысу E_d энергиясының айырмашылығы және қабаттар арасындағы физикалық және химиялық байланыстардың әртүрлі болуы. Екіншіден – кремнийдің CrN қабаттарына көшу кезінде көрінетін радиациялық-индукцияланған (жергілікті) микросегрегация. Бұл процестің басталуы циркониймен салыстырғанда хромның жақсы ерігіштігі мен алмастыру энергиясының аздығының салдарынан Si-Cr химиялық байланыстарының түзілуімен жүреді. Өйткені тепе-тең емес композициялық үлестірулер атомдар мен бос орындар үшін диффузиялық тосқауыл рөлін атқаратын интерфейстердің ерекшеліктерімен туындайды. Үшінші сондай-ақ байланысты фактор, ұқсас ZrN/TaN наноөлшемді жүйесін зерттеу кезінде маңызды рөл атқаратынын атап өттуге болады [73, б. 2]. Осыған қарамастан, бұл зерттеулерде жоғары энергиялы Не (атомдык массасы иондары қолданылған аз), сондықтан ковалентті байланыстың беріктігі біздің жағдайымыздан мүлде өзгеше. Саралап келгенде, TaN қабатында гелийдің көбірек бөлінуіне және бөліну шекарасында бос орындардың жиналуына әкеледі. Керісінше, біздің жағдайда, HRTEM және XRD нәтижелері негізінде, кремнийдің Cr-Si-N қатты ерітіндісінен тыс негізгі таралуы Si-Cr және Si-N фазаларымен қоршалған интерфазалық аймаққа көшті. Cr-Si-N қатты ерітіндісінің түзілу ықтималдығы өте жоғары, бұл [163, б. 617] ғалымдар анықтаған 2 ат. %-дан асатын концентрациядағы қанықтыру шегінен тыс кремнийдің шоғырлануымен байланысты. Яғни, 6 атомдық % жоғары

102

кремнийді қосқанда, аморфты фазалардың ұсақ бөлшектерінің жабысуы мен бірігуінің есебінен кристалданудың төмендейтінін ерекше атап өткен жөн. Дегенмен, біздің зерттеуімізде жергілікті сегрегация және еру диффузиядан асып түседі де кремний бөліну шекараларына шоғырланады, ал Cr-Si-N нанокристалды бөлігі тұрақты болып қалады. Алтыбұрышты әлсіз спектрлік сызықтардың аз бөлігі жоғары қабатта тозаңдатылған азоттың болмауына байланысты, кейбір жергілікті металл түйіршіктерін қайта кристалдандыруды ұсынады, бірақ бұл бұдан әрі өндірілген жүйенің жалпы жұмысына әсер етпейді деген қосымша қорытынды жасалады.

Хром нитриді мен цирконий нитридінің қосқабатты жабындарын салыстырмалы түрде зерттеу кезінде, хром нитриді 60 кВ энергиямен Kr³⁺ хром нитридінің сәулеленгенде жақсы радиациялық иондарымен ең төзімділікке ие болатынын көрсетеді. Бұл біздің тарапымыздан алынған нәтижелерімізбен сәйкес келеді, бірақ біздің жағдайда ион энергиясы айтарлықтай төмен алынды. Каскадты зақымдануы 110 dpa жететін CrN/ZrN құрылымында цирконий шекара бойымен шашыраңқы орналасатынын көрсетті. Осыған негізінен микросегрегация әсер еткенін байқаймыз, олар түйіршік кушейтілген диффузия мен шекарасының сегрегациясынан айырмашылығы, фракциялық қатаю арқылы және термиялық кернеу (көбінесе) немесе тор атомдардың тікелей иондалуы кезінде ретсіздену арқылы жүреді. аморфты Cr-Si-N матрицасының ішіндегі қатты бөлшектер жоғары қозғалғыштығына және цирконийдің индукцияланған қарсы диффузиясына байланысты энергияны азайтады. Жоғарыда айтылғандай. артық микросегрегация негізінен күйдіруден кейін пайда болады, бірақ керамикалық және наноөлшемді жүйелерде өте жоғары жылу тұрақтылығына байланысты оның дамуы қиындайды. Әсіресе, CrN/ZrN жүйесі үшін [41, б. 685] зерттелген жұмыста жабын 600-1000 °C температурада да композициялық тұрақтылығын сақтайтынын көрсеткен. Бірақ микросегрегация жоғары қабаттың құрамы мен көлемінің өзгеруіне қалай әсер ететіні белгісіз.

4.4 Кремний иондарымен имплантталған CrN/ZrN/Cr/Zr жабынды зерттеуде жүргізілген молекулалық динамика әдісі бойынша алынған теориялық есептеулерді эксперимент нәтижелерімен салыстыру

Бұл жұмыста жүргізілген есептеулердің кейбір ерекшеліктері біздің алдыңғы зерттеу жұмыстарымызда толық сипатталады [142, б. 11]. Мұнда, біз осы сілтемеде айтылмаған есептеулердің кейбір түрлеріне тоқталдық. CrN/ZrN (001) гетероқұрылымы z-бағытымен бағытталған B1 (NaCl)-CrN және B1-ZrN екі 64 атомдық текше торларынан құрылған 128 атомдық суперұяшықтармен беріледі. Парамагнит Cr¹0.5</sub>Cr_{10.5} N (бұдан әрі CrN) магниттік бей-берекетсіздігін квази-кездейсоқ модельдеу арнайы 64-атомды үшін құрылым (SQS) қолданылды. Ірі көлемді жүйелермен қатар біз гетероқұрылымдар мен көлемді CrN ZrN түзілу мен алмастыру энергиясын бағалау үшін 2-атомдық FCC-Si, BCC-Cr, HCP-Zr және N₂ құрылымын есептедік. Есептеулер мерзімді молекулалық әдісінің «Кванттық шекаралық шарттары бар динамика

103

ESPRESSO» тиімді тиімді потенциалды кодын қолдана отырып жүргізілді [99, б. 3]. Біз алмасудың корреляциялық энергиясы мен потенциалы үшін Пердью, Бёрк және Эрнцерхофтың жалпыланған градиенттік жуықтауын және тиімді ультрапотенциалдарды қолдандық [129, б. 128]. Бриллюэн аумағын біріктіру сәйкесінше 64, 128, және 2 атом құрылымдары үшін арнайы Монкхорст-Пак (2 2 2), (2 2 1) және (8 8 8) торларын қолдану арқылы жүзеге асырылды. Барлық бастапқы суперұяшықтар Бройден-Флетчер-Голдфарб-Шанно алгоритімінің көмегімен оңтайландырылды [130, б. 3865]. Бұл әдіс атомдық векторларының да, атомдық координаттардың да бір уақытта босаңсуына мүмкіндік береді.

Бұл интерфейс аумағына арналған фазааралық энергия (E₁) келесі түрде есептеледі. Біріншіден, бастапқы 128 атомдық гетероқұрылымның геометриясы оңтайландырылады. Содан кейін 128 атомдық CrN және ZrN суперұяшықтары оңтайландырылған гетероқұрылымның параметрлері, а және b торларының бекітілген параметрлері мен E₁мәні анықталады [165].

$$E_{I} = \frac{E_{T}^{(\frac{CTN}{ZTN})} - \frac{1}{2}(E_{T}^{(CTN*} + E_{T}^{ZTN*}))}{2S}$$
(12)

мұнда, $E_T^{(\frac{CrN}{ZrN})}$, E_T^{CrN*} және E_T^{ZrN*} – олар 128 атомдық босаңсыған суперұяшықтардың жалпы энергиясы: сәйкесінше гетероқұрылымдар, көлемдік деформация CrN және ZrN болып келеді. Барлық құрылымдар үшін а және b ұяшықтарының векторлары бірдей алынады, ал S – интерфейс аумағын көрсетеді.

CrN/ZrN (001) (E_{Form}) гетероқұрылымның аудан бірлігіне шаққанда түзілу энергиясын келесі түрде көрсетуге болады:

$$E_{Form} = E_{Str} + E_I \tag{13}$$

$$E_{Str} = \frac{\frac{1}{2} (E_T^{CrN*} - E_T^{CrN} + E_T^{ZrN*} - E_T^{ZrN})}{2S}$$
(14)

Бұл формула деформация энергиясын көрсетеді. Түзілу энергиясы оң немесе теріс болуы мүмкін, бұл CrN/ZrN (001) гетероқұрылымының оқшауланудағы тиісті көлемге қарағанда термодинамикалық тұрғыдан аз немесе тұрақты болуы мүмкін дегенді білдіреді. Интерфейстің энергиясы CrN мен ZrN арасындағы интерфейсті құрайтын химиялық байланыспен анықталады, бұл адгезия қасиеттерін басқаруға мүмкіндік береді. Деформация энергиясы торлардың сәйкес келмеуімен анықталады, яғни тордың сәйкессіздігі неғұрлым көп болса, E_{str} оң деформацияланған қабатының энергиясына қосқан үлесі соғұрлым жоғары болады.

Бір Cr немесе Zr атомын бір Si атомымен алмастыруға байланысты байланыс энергиясын анықтаймыз:

$$E_{Si} = \frac{E_T^{M_{n-1}Si_1N_n} - E_T^{M_nN_n} - E_T^{Si} + E_T^M}{2n}$$
(15)

$$E_{Si} = \frac{E_T^{M_{1n-1}Si_1N_n/M_{2n}N_n} - E_T^{M_{1n}N_n/M_{2n}N_n} - E_T^{Si} + E_T^{M_1}}{2n}$$
(16)

Мұнда, CrN мен ZrN үшін есептелген торлы параметрлер $a_{CrN} = 4,110$ Å және $a_{ZrN} = 4,595$ Å сәйкесінше 4,135 Å және 4,60 Å тәжірибелік мәндеріне сәйкес келеді. CrN мен ZrN түзілу үшін есептелген энергиялары -1,734 эВ/атом және -0,518 эВ/атом, бұл тәжірибеден алынған -1,836 эВ/атом және -0,586 эВ/атом мәндермен салыстырылды. Басқа [78, б. 12690] ғалымдардың зерттеу нәтижелері түзілген тордың және энергияның есептеу параметрлері CrN үшін 4,146 Å мен 0,441 эВ/атом, ал ZrN үшін 4,618 Å мен 1,686 эВ/атомды құрағанын көрсетеді. Есептеу нәтижелері басқа ғалымдардың жүргізген тәжірибелері мен анықталған теориялық мәндерімен жақсы үйлесетіні байқалады, бұл біздің зерттеу жұмысымыздың дұрыстығын көрсетеді.

Тұндырылған қабықшалардың интерфейстік қасиеттерін неғұрлым толық зерттеу үшін CrN және ZrN жаппай құрылымдарының молекулалық динамика әдісі бойынша есептеулер жүргізілді, сонымен қатар CrN/ZrN (001) негізіндегі суперторлар есептеледі (46-сурет).



a) CrN/ZrN (001) гетероқұрылымының асқын торы, б) CrN гетероқұрылымындағы ұяшықтағы кремний атомдарының айналасындағы атомдық конфигурациялар (көк шарлар), с) ZrN гетероқұрылымының ұяшықтарындағы кремний атомдарының айналасындағы атомдық конфигурациялар

Сурет 46 – CrN/ZrN (001) гетероқұрылымының атомдық конфигурациялары

Мұндай бағдарлы суперторлар қолданылған жабындардың кристаллиттік басым бағдары бар құрылымын ескере отырып, таңдалды (001). Әрі қарай 46-суретте біз құрылымдық оңтайландырудан кейін CrN/ZrN (001)

суперұяшығындағы суперторлардың атомдарының орналасуын Cr₃₂Si₁N₃₂ және Zr₃₂Si₁N₃₂ бір кремний атомының айналасындағы атомдық конфигурацияларды көрсетеміз. Cr[†] және Cr₁ атомдары кездейсоқ бөлінген және олардың екеуі де интерфейсте болатындығы көрінеді. Олардың магниттік моменттері жергілікті ортаға байланысты 2,0-2,2 мкВ аралығында болады. Яғни, $a_{CrN} < a_{ZrN}$ болғандықтан, ZrN сығылады, ал CrN a-b (100) бүйірлік жазықтық бойымен белгілі бір дәрежеде, яғни олар үйлесімді суперторлар түзсе кеңейеді. Бұл 47суреттен айқын көрінеді, онда CrN/ZrN (001) гетероқұрылымында (001) бағыт бойымен (h) қабат аралық қашықтықтың өзгеруі көрсетілген, сәйкесінше CrN және $h < h_{CrN}$ және $h > h_{ZrN}$ қосалқы бөліктерінің ортасында орналасады.



Сурет 47 – (001) бағытындағы қабаттар арасындағы арақашықтық (h)

Үлкен ақ шеңберлер (001) бағыты бойынша атомдар тізбегін білдіреді. Нуктеленген көлденең сызықтар CrN (h_{CrN}), ZrN(h_{ZrN}) және $h_{AV}=1/2$ ($h_{CrN}+h_{ZrN}$) көлемдегі аралық қабаттарын білдіреді. Жабын CrN/ZrN (001) ауысуында h ZrN жабынындағы мәндері көлемді CrN және қабаттар арасындағы қашықтықтардың орташа мәнінен аз (47-сурет), бұл интерфейс айналасындағы күшті химиялық байланысты көрсетеді. Шынында да, CrN/ZrN (001) супертор ушін интерфейстің есептелген энергиясы -0,269 Дж/м² болады. Интерфейстің және ZrN* кернеулік көлемімен салыстырғанда теріс энергиясы CrN* интерфейстің қалыптасуы энергетикалық тұрғыдан қолайлы екенін көрсетеді. бойынша есептелген қабат энергиясы Алайда, формула 0,745 Дж/м², деформация энергиясының үлкен мәніне байланысты 1,014 Дж/м² оң нәтижені көрсетеді. Демек, CrN/ZrN (001) суперторлары торлардың сәйкес келмеуі байланысты нәтижесінде деформация энергиясының көп жиналуына метақалыпты болады. Біз кездейсоқ қатты Cr₁₆Zr₁₆N₃₂ ерітіндісінің араласу энергиясын бағалап, оның шамамен 0,063 эВ/атом екенін анықтадық, бұл фазаларды оның қосқабатының құрамына бөлу үшін термодинамикалық қозғаушы күшті көрсетеді. Бұл деректер CrN/ZrN наноқабатты жабындардың араласпайтын шұғыл фазалық шекараларының болуы керек екенін анықтап

береді. Біз металл атомын кремний атомымен алмастырудың қарастырылып отырған материалдардың құрылымдық және энергетикалық сипаттамаларына әсерін зерттедік. Бірінші қарастырылған жағдайда CrN және ZrN торларының сэйкес келмеуіне қарамастан CrN/ZrN (001) көпқабатты жабын қабаттарындағы интерфейс үйлесімді деп есептейміз. Мұндай жеңілдетілген тәсіл интерфейстер айналасындағы кремний атомдарының энергиясын бағалауға мүмкіндік береді. Жоғарыда көрсетілген 45 (б)-суретте CrN және ZrN жабындарында кремний атомының айналасындағы тордың босаңсуын көрсетеді. Екі құрылымдағы азот атомдары кремний атомына қарай ығыстырылады. СrN үшін бұл ығысу хром атомдарының кездейсоқ орналасуларына байланысты біртекті емес болып келеді. CrN және ZrN қабықшалары Si-M байланысының орташа ұзындығы сәйкесінше 1,925 Å және 2,046 Å-ге сәйкес келеді. Формулалар (4) және (5) энергиялары CrN/ZrN бойынша есептелген алмасу (001)бағытына перпендикуляр әртүрлі қабаттар үшін 48-суретте көрсетілген.

Біздің ойымызша қабаттының қалыңдығы ~ 10 нм болатын нақты көпқабатты құрылымдар үшін (біздің жағдайымызда) мұндай қабаттардың ортасындағы құрылымдық қасиеттері тиісті көлемдік материалдардың қасиеттеріне жуық деп болжаймыз. Сондықтан, шекараның айналасындағы E_{si} мәндерін көлемді CrN мен ZrN үшін алмастыру энергиясымен салыстыру өте орынды болады деп санаймыз.



Сурет 48 – 128 атомдық CrN/ZrN (001) гетероқұрылымдарында (001) бағытына перпендикуляр әртүрлі қабаттардағы металл атомын кремний атомына алмастыру энергиясы.

Яғни, 48-суретте көрсетілген нәтижелер кремний CrN маңайындағы интерфейске жақын шоғырланатындығын көрсетеді, себебі алмастыру энергиясы неғұрлым төмен болса, металл атомдарын кремний атомдарымен алмастыру ықтималдығы соғұрлым жоғары болады. CrN/ZrN (001)

гетероқұрылымындағы кремний алмастыру атомдарының таралуының бұл моделі жоғарыда наноөлшемді көпқабатты CrN/ZrN жабындары үшін ұсынылған тәжірибелік нәтижелерімізге сәйкес келеді. Хром нитридіне арналған кремний энергиясы цирконий нитридіне қарағанда төмен екенін молекулалық динамика әдісімен алынған есептеулерден көруге болады, яғни кристалдардың рентгендік құрылымдық зерттеулеріне сәйкес Si₃N₄ әртүрлі политиптеріндегі Si-N байланысының ұзындығы ~ 1,64-1,83 Å құрайды. Бұл мән 2,046 Å цирконий нитридіне қарағанда 1,925 Å хром нитридіне жақын болатынын көрсетеді.

Көпқабатты жабындарда бос орындар интерфейске шоғырлануы мүмкін және бұл импланттаудан кейін бөліну шекарасының аумағында кремний атомдарының оқаушаулануын жеңілдетуі мүмкін. Дегенмен, кез келген біздің нәтижелерімізге сәйкес CrN айналасындағы жағлайла. кремний концентрациясы ZrN айналасындағы кремнийге қарағанда жоғары болады. Біздің ойымызша, бұл басқа гетерожүйелер үшін, мысалы, бағыттары бойынша бағдарланған (110) немесе (111) торлары үшін сәйкес келеді деп санаймыз. Суреттегі нүктелік тік сызық интерфейсті білдіреді. Көлемді CrN және ZrN үшін Е_{si} мәндері 64 атомдық суперұяшықтар үшін алынды CrN/ZrN (001) гетероқұрылымдарының молекулалық динамика әдісі бойынша жүргізілген есептеулер тәжірибеде алынған зерттеу жұмыстарының нәтижесін растады және ZrN-ге қарағанда CrN энергия алмасуының аздығының салдарынан хром қабаттарына жақын орналасуы үшін жоғары Si шоғырын интерфейстерге ығыстырды. Осылайша, күшті Si-Cr байланыстары және Zr және Cr ығысу айырмашылық кремнийді энергиясындағы көп иемденген жоғары интерфейстерді қалыптастырудың негізгі факторларына жатқызылды.

Төртінші бөлім бойынша қорытынды

Бұл бөлімде тот баспайтын болаттан жасалған төсеніште орналастырылған көпқабатты CrN/ZrN жабынға энергиясы 60 кэВ болатын төмен энергиялы Si иондарымен импланттаудың әсері зерттелген. Элементтік талдаудың қосымша әдістерін қолдану (EDS, XRD, TEM, HRTEM, SIMS және SRIM) жабындардың беттік құрылымын зерттеуге және беткі қабатының химиялық құрамын анықтауға мүмкіндік берді.

Таңдап алынған 60 кэВ үдеткіш кернеуі хром нитриді мен цирконий нитридінің жоғарғы қабаттары арасындағы иондардың араласуын қоздыруға жеткілікті болды.. Металл нитридінің матрицасына Si бөлшектерін қосу жүктеме қабілетін арттырады және майысып кету мен жарықшақтарды болдырмауға мүмкіндік туғызады. Егер 6 ат.% жоғары Si ионын қосу фазалардың жабысуы мен бірігуінің есебінен кристалдылықты төмендететінін ерекше атап өткен жөн.

Кремнийдің жоғарғы концентрациясы CrN/ZrN қосқабаттарының екінші және үшінші қабаттарының бөліну шекарасынан орын алатындығын зерттеулер көрсетті. Ионды имплантауды модельдеу үшін қолданылған SRIM жасақтамалық бағдарламасымен есептеулер нәтижесі CrN/ZrN жабынының
бетіне кремний иондарының ену тереңдігін көрсетті және энергиясы 60 кэВ кремнийдің теріс иондарының энергиясы кремнийдің қоспада 50-60 нм аралығында таралуына жеткілікті болды. EDS және SIMS нәтижелерімен дәлелденген кремнийдің жоғары концентрациясы 2 және 3-ші CrN/ZrN қосқабаттарының арасындағы шекарада орын алып және ол хром нитридіне қарай жақсырақ ығысатыны байқалды.

«Шариктегі штиф» сынағы CrN/ZrN/Cr/Zr жабынының тозуға қарсы тұру қабілетіне Si бөлшектерінің әсерін тексеру үшін жасалды. Бірінші тозу ізінен 35000 айналымнан кейін тозу бетінің ауданы 24,7 мкм², ал екінші 10000 айналымнан кейін 12,9 мкм² құрайды, бұл кезде үйкеліс коэффиценті 0,25-0,37 мәнінен 0,19-0,22 мәніне дейін өзгерді.

қорытынды

Диссертациялық жұмыста вакуумды-доғалық тұндыру әдісімен алынған көпқабатты жабындардың физикалық-механикалық қасиеттері, микроқұрылымы мен фазалық құрамы зерттелген, сонымен бірге жабынды кремний иондарымен импланттаудан кейін жүргізілген эксперименттік зерттеулердің нәтижелері көрсетілген.

Бұл жұмыстың негізгі нәтижелері төмендегідей:

1. Вакуумды-доғалық және ионды-плазмалық жолмен, бір жазықтықта көлденең орналасқан доғалық буландырғыштардың көмегімен CrN, ZrN нитридтері мен Cr, Zr металдарының ауыспалы қабаттарынан тұратын тозуға төзімді CrN/ZrN/Cr/Zr қатты жабынды тұндыру тәсілі әзірленді.

2. Қалың нитридті және жұқа металл қабаттардан құралған көпқабатты наноқұрылымды CrN/ZrN/Cr/Zr жабын зерттелді. Жабынның бетінде және көлденең қимасы бойынша жүргізілген зерттеулер нәтижесі Cr, Zr, CrN және ZrN қабаттарының арасындағы бөліну шекараларын айқын көрсете отырып, қабаттардың өзара тегістігі мен орналасу сапасының жоғарылығын айқындай түсті. CrN/ZrN/Cr/Zr жабынындағы өтпелі металдар мен олардың нитридтерінің поликристалды кубтык қабықшаларын фазалары бар микрожәне наноқұрылымдық талдаулар нәтижесі көрсетті. Хром нитриді мен цирконий нитридінің екі негізгі фазасы (200) және (111)/(200) жазықтықтарындағы өсу басымдылығына ие болды. кристалдардың SAED және STEM-EDS картасы болат төсеніш бетінде орналасқан жабындар арасында қалыңдығы 185 нм болып келетін ZrN диффузиялық қабатының пайда болғандығын көрсетті, бұл төсеніш пен жабын арасындағы адгезияның жоғарылығын дәлелдеп берді. CrN/ZrN қабатының бөлім шекараларының маңында HR-TEM көмегімен жүргізілген талдау нәтижелері CrN/ZrN наноқабаттарындағы жазықтардың арасында дислокация мен екі кристаллит ортасындағы кристаллографиялық бағыттың ерекшелігін көрсетті.

3. Кремний ионымен имплантталған CrN/ZrN жабынына жүргізілген STEM-EDS және SIMS эксперименттік зерттеулер мен SRIM, молекулалық динамика әдісі бойынша жүргізілген есептеулер кремнийдің екі қосдөңес профилінің қалыптасқанын көрсетті. Бұл қосдөңес жабынның 2-ші және 3-ші қосқабаттарының арасындағы шекарасында 6 ат.% және 10 ат.% кремний шоғырының жинақталуымен анықталған, сонымен бірге жабын тереңдігі бойынша иондардың таралуы диапазоны 60 нм-ден жоғары болатындығын көреміз. Атомдардың ассиметриялық таралуына бірнеше факторлар себеп болды. Олардың бірі Сг мен Zr түйіндеріндегі ығысу энергиясы мен қабаттардың әртүрлі физикалық және химиялық тұрғыдан орналасуларына байланысты. Екіншіден, кремнийдің CrN қабаттарының құрамына енуінен көрінетін радиациялық-индукцияланған микросегрегация себеп болады. Бұл процестің басталуы хромда кремнийдің ерігіштігі жоғары болуына байланысты Si-Cr арасындағы химиялық байланыстардың туындауымен жүзеге асырылады. HR-TEM мен XRD нәтижелеріне сүйене отырып, кремнийдің CrSiN қатты ерітіндіден тыс Si-Cr және SiN фазалары бар интерфазалық аймақта көп

таралатындығын көреміз. Мұнда жабын ішінде диффузиядан қарағанда жергілікті сегрегация мен ерігіштік жоғары болғандықтан кремний қабаттардың бөліну шекараларында көбірек шоғырланады, соның нәтижесінде CrSiN сияқты нанокристалды бөлігі тұрақтылығын сақтап, жарықшақтардың болуына жол бермейді.

4. Молекулалық динамика әдісімен CrN/ZrN (001) гетероқұрылымының түзілу энергиясына жургізілген есептеулер көрсеткендей, хром мен деформацияланған көлемді цирконийдің тетрагональды нитридтерімен салыстырғанда жабындағы бөліну шекараларының пайда болуы энергетикалық тұрғыдан тиімді. SRIM есептеулері бойынша ZrN қабаттарында атомдардың ығысуы (dpa) CrN қабатына қарағанда жоғары екенін көрсетеді. Бұл негізінен ауыспалы қабаттар тығыздығының әртүрлі болуымен байланысты. Кері қайтару кластерлері түйіршік шекаралары арқылы қозғала отырып, жабынның ішінде кремнийдің қайта шашырауын тудырады. Сонымен жабын құрылымының тұрақтылығы және иондардың баяу таралу жүйесі радиацияға төзімді құралдарды жасау үшін тиімді.

5. Трибологиялық сынақтар арқылы болаттың тозуға төзімділігі едәуір $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ расталды. Көпқабатты жабынды дозасы кремний артқаны импланттау тозу коэффициентін төмендетеді иондарымен және Cr/Zr қабаттарының қалыңдығының қатынасына қарамастан тозу механизімін өзгертеді. Сонымен қатар, атомдардың соқтығысуынан имплантталған аймақта белгілі бір ZrN қабатының бұлыңғырлануының нәтижесінде бөліну шекаралары мен диффузия анықталды, бұл нанотүйіршіктердің қабаттарының арасындағы бөліну шекараларында да пайда болуы мүмкін. Бұл жабында шеткі дислокацияның пайда болуының басталуын көрсетеді, яғни наноқабатты жүйенің тозуға төзімділігін жақсартады. Жабынның Виккерс бойынша қаттылығын сынау нәтижесі 29 ГПа дейінгі мәнді көрсетті, бұл жалғыз қабатты CrN немесе ZrN жабындарының қаттылығынан едәуір жоғары екені белгілі. Жабынға жүргізілген сынақтардан наноқаттылықтың мәні Н=34 ГПа-ға дейін жоғарылады, ал серпімділік модулінің мәні Е*=330 ГПа-ға дейін жетті. Жабын беті кедір-бұдырлы болғанымен трибологиялық сынақтар тұрақты абразивті тозуды және үйкеліс мәнінің 0,4-тен (0,18÷0,2) шамасына дейін төмендегенін көрсетті. Көпқабатты жабынның тозуға төзімділігінің артуы наноқабаттың гетерогенді құрылымы мен және қалыптасқан CrSi және SiN_x нанобөлшектердің өздігінен майлаушы қызметін атқаруымен байланысты. Жалпы алғанда, бұл зерттеу кремний ионымен имплантталған CrN/ZrN негізіндегі жабындарды трибомеханикалық тұрғыда қолдануда жоғарғы сұранысқа ие. Жабынның үйкеліс коэффициентін төмендете отырып, тозуға беріктігін арттырамыз және иілгіштік қасиетін жоғарылатамыз.

Осылайша, зерттеулер CrN/ZrN/Cr/Zr негізіндегі жабындардың физикалық-механикалық қасиеттерін тұндыру параметрлерін өзгерту арқылы тиімді басқаруға болатындығын көрсетті және де радиациялық, тозу мен ыстыққа төзімді жабындарды алу үшін қолдануға болады.

Қойылған міндеттердің толықтай шешілуін бағалау.

қойылған Диссертациялық жұмыста алдыға міндеттерді шешуде таңдалып алынған эксперименттік жұмыстар толығымен орындалды. Жұмыста алынған нәтижелерді талдау ғылыми кеңесшілермен және әріптестермен кремний жүргізілді. Дайындалып жабынды бірлесе отырып алынған импланттаудан кейінгі жүргізілген зерттеуде жабынның иондарымен микроқұрылымына, физкалық-механикалық және трибологиялық қасиеттеріне толық талдаулар жасалды. Жоғары ажыратымдылығы бар растрлық және жарықтандырғыш микроскопты қолдана отырып сапалы және сандык зерттеулер жүргізілді. Қатты ертіндінің қалыптасу заңдылықтарын зерттеу негізінде наноқұрылымды аса қатты жабындарды алудың ғылыми негізделген тиімді әдісі әзірленді.

Диссертациялық жұмыстың нәтижелерін қолдану бойынша ұсыныстар.

Жоғары дозалы кремний иондарымен импланттау кезінде көпқабатты наноқұрылымды жабында пайда болған пайдалы өзгерістер, сондай-ақ вакуумдық-доғалы тұндырудың әртүрлі режимінде микроқаттылығының, иілгіштігі мен тозуға төзімділігінің артуына әсер ететін негізгі факторлар құралдың жұмыс істеу мерзімін ұзарту мақсатында, металл бұйымдарының бетін жабынмен қаптау технологияларын қолдану кезінде пайдалануға мүмкін береді.

Диссертациялық жұмыстың ғылыми деңгейін бағалау.

Орындалған жұмыстың деңгейінің жоғарылығы «Д.Серікбаев атындағы ШҚТУ» КЕАҚ, Сумы мемлекеттік университеті (Украина), «С.Аманжолов атындағы ШҚУ» КЕАҚ мамандандырылған зертханаларында эксперименттік зерттеудің озық әдістерін қолдану арқылы алынған нәтижелермен расталады. Диссертация тақырыбы бойынша жүргізілген әдеби шолулар әлемнің жетекші елдерінің ғалымдарының заманауи еңбектерін қамтиды. Алынған нәтижелер халықаралық конференцияларда талқыланып, Scopus және Web of Science мәліметтер базасына кіретін танымал шетелдік журналдарда жарияланды.

Корытындылай келе, наноэлектроника кафедрасының меңгерушісі, физика-математика ғылымдарының докторы, профессор, шетелдік кеңесші Александр Дмитиревич Погребнякка, «Д.Серікбаев атындағы ШҚТУ» КЕАҚ профессоры, отандық жетекші Назгүл Қадырбековна Ердыбаеваға, отандық кеңесші, профессор, «ҮМЗ» АҚ Ғылыми Орталығының бастығы Манарбек Калымович Кылышқановқа докторлық жұмыста жетекшілік еткендері үшін, орындауға эксперименттік жұмыстарды және жұмыстың нәтижелерін түсіндіруге көмектескені үшін ерекше алғысымды білдіремін. Автор сонымен қатар, Сумы мемлекеттік университетінің «Наноэлектроника» кафедрасының қызметкерлеріне, атап айтқанда О.В. Бондарьға, В. Бураничке, К.Смирноваға и О.В. Максаковаға және сандық әдістерге қатысты нәтижелерді алу мен талқылауға ат салысқаны үшін поофессор В.И. Иващенкоға, жабынды алуға көмек көрсеткен В.М. Бересневке, В.Столбов, Р.Вебстерге, П.Конарск пен И.Такедаға алғысын білдіреді.

1 Bekmurzayeva A., Duncanson W.J., Azevedo H.S., Kanayeva D. Surface modification of stainless steel for biomedical applications: revisiting a century-old material // Materials Science and Engineering.– 2018. –Vol.93. – P. 1073-1089.

2 Vettivel S.C., Jegan R., Vignesh J., Suresh S. Surface characteristics and wear depth profile of the TiN, TiAlN and AlCrN coated stainless steel in dry sliding wear condition // Surfaces and Interfaces. -2017. - Vol.6. - P. 1-10.

3 Bagdasaryan A.A., Pshyk A.V., Coy L.E., Konarski P., Misnik M., Ivashchenko V.I., Kempinski M., Mediukh N.R., Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M., Jurga S. A new type of (TiZrNbTaHf)N/Mon nanocomposite coating: Microstructure and properties depending on energy of incident ions // Composited Part B: Engineering. – 2018. – Vol.146. – P. 132-144.

4 Musil J. Advanced hard nanocomposite coatings with enhanced toughness and resistance to cracking // in: Thin Films and Coatings Toughening Toughness Charact., CRC Press. -2015. -Vol.56. -P. 377-463.

5 Postolnyi B.O., Beresnev V.M., Abadias G., Bondar O.V., Rebouta L., Araujo J.P., Pogrebnjak A.D. Multilayer design of CrN/Mon protective coatings for enhanced hardness and toughness // Journal of Alloys and Compounds . – 2017. – Vol.725. – P. 1188-1198.

6 Pogrebnjak A., Ivashchenko V., Bondar O., Beresnev V., Sobol O., Załeski K., Jurga S., Coy E., Konarski P., Postolnyi B. Multilayered vacuum-arc nanocomposite TiN/ZrN coatings before and after annealing: Structure, properties, first-principles calculations // Materials Characterization – 2017. – Vol.134. – P. 55-63.

7 Subramanian B., Ananthakumar R., Jayachandran M. Structural and tribological properties of DC reactive magnetron sputtered titanium/titanium nitride (Ti/TiN) multilayered coatings // Surface and Coatings Technology. – 2011. – Vol.205. – P. 3485-3492.

8 Polcar T., Martinez R., Vítu T., Kopecký L., Rodriguez R., Cavaleiro A. High temperature tribology of CrN and multilayered Cr/CrN coatings // Surface and Coatings Technology. – 2009. – Vol.203. – P. 3254-3259.

9 Koehler J.S. Attempt to design a strong solid // Physical Review B – 1970. – Vol.2. – P. 547-551.

10 Kindlund H., Sangiovanni D. G., Petrov I., Greene J. E., Hultman L. A review of the intrinsic ductility and toughness of hard transition-metal nitride Alloy thin films // Thin Solid Films. – 2019. – Vol.688. – P. 137479.

11 Qin W., Fu L., Zhu J., Yang W., Li D., Zhou L. Tribological Properties of Self-Lubricating Ta-Cu Films // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 435. – P. 1105-1113.

12 Liu J., Yang J., Yu Y., Sun Q., Qiao Z., Liu W. Self-Lubricating Si_3N_4 -based composites toughened by in situ formation of silver // Ceramics International. – 2018. – Vol.44 (12). – P. 14327-14334.

13 Nathanael A.J., Yuvakkumar R., Hong S.I., Oh T.H. Novel Zirconium Nitride and Hydroxyapatite Nanocomposite Coating: Detailed Analysis and Functional Properties // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2014. – Vol.6 (12). – P. 9850-9857.

14 Creutzburg S., Schmidt E., Kutza P., Loetzsch R., Uschmann I., Undisz A., Rettenmayr M., Gala F., Zollo G., Boulle A., Debelle A., Wendler E. Defects and Mechanical Properties in Weakly Damaged Si Ion Implanted GaAs // Physical Review B. – 2019. – Vol.99 (24). – P. 245205-1-245205-14.

15 Koutná N., Hahn R., Zálešák J., Friák M., Bartosik M., Keckes J., Šob M., Mayrhofer P.H., Holec D. Point-Defect Engineering of MoN/TaN Superlattice films: A first-principles and experimental study // Materials and Design. – 2020. – Vol.186. – P. 1-17.

16 Barnett S.A and Madan A. Hardness and stability of metal–nitride nanoscale multilayers // Scripta Materialia. – 2004. – Vol.50 (6). – P. 739–44.

17 Kim S.H., Obulan Subramanian G., Kim C., Jang C., Park K.M. Surface modification of austenitic stainless steel for corrosion resistance in high temperature supercritical-carbon dioxide environment // Surface and Coatings Technology. – 2018. – Vol.349. – P. 415-425.

18 Pogrebnjak A.D., Bagdasaryan A.A., Pshyk A., Dyadyura K. Adaptive multicomponent nanocomposite coatings in surface engineering // Physics-Uspekhi. – 2017. – Vol.49. – P. 586-607.

19 Kafizas A., Carmalt C.J., Parkin I.P. CVD and precursor chemistry of transition metal nitrides // Coordination Chemistry Reviews. – 2013. – Vol.257 (13-14). – P. 2073-2119.

20 Liu X., Yang Q., Li Z., Yuan W., Zheng Y., Cui Z., Yang X., Yeung K.W.K, Wu S. A combined coating strategy based on atomic layer deposition for enhancement of corrosion resistance of AZ31 magnesium alloy // Applied Surface Science. – 2018. – Vol.434. – P. 1101-1111.

21 Mehran Q.M., Fazal M.A., Bushroa A.R., Rubaiee S. A critical review on physical vapor deposition coatings applied on different engine components // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2018. – Vol.43 (2). – P.158-175.

22 Staszuk M., Pakuła D., Chladek G., Pawlyta M., Pancielejko M., Czaja P. Investigation of the structure and properties of PVD coatings and ALD + PVD hybrid coatings deposited on sialon tool ceramics // Vacuum. – 2018. – Vol. 154. – 272-284.

23 Chen W., Lin Y., Zheng J., Zhang S., Liu S. and Kwon S.C. Preparation and characterization of CrAlN/TiAlSiN nano-multilayers by cathodic vacuum arc // Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol.265. – 205–211.

24 Çölmekçi S., Karpuz A., Köçkar H. Total film thickness controlled structural and related magnetic properties of sputtered Ni/Cu multilayer thin films // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – Vol.478. – P. 48–54.

25 Musil J., Zeman P. and Baroch P. Hard Nanocomposite Coatings // Comprehensive Materials Processing (Elsevier). – 2014. – Vol.4. – P. 325–353.

26 Veprek S. Recent Search for New Superhard Materials: Go Nano! // J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films. – 2013. – Vol.31 (5). – P. 050822-1-34.

27 Stueber M., Holleck H., Leiste H., Seemann K., Ulrich S., Ziebert C. Concepts for the Design of Advanced Nanoscale PVD Multilayer Protective Thin Films // Journal of Alloys and Compounds . – 2009. – Vol.483 (1–2). – P. 321–333.

28 Holleck H., Schier V. Multilayer PVD coatings for wear protection // Surface and Coatings Technology. – 1995. – Vol.76–77. – P. 328–336.

29 Contreras E., Galindez Y., Rodas M.A., Bejarano G., Gómez M.A. CrVN/TiN Nanoscale Multilayer Coatings Deposited by DC Unbalanced Magnetron Sputtering // Surface and Coatings Technology. – 2017. – Vol.332. – P. 214–222.

30 Li T., Liu T., Wei H., Hussain S., Wang J., Zeng W., Peng X., Wang Z. Firstprinciples calculations of the twin boundary energies and adhesion energies of interfaces for cubic face-centered transition-metal nitrides and carbides // Applied Surface Science. – 2015. – Vol.355. – P.1132-1135.

31 Lei Z., Zhang Q., Zhu X., Ma D., Ma F., Song Z., Fu Y.Q. Corrosion performance of ZrN/ZrO₂ multilayer coatings deposited on 304 stainless steel using multi-arc ion plating // Applied Surface Science. – 2018. – Vol.431. – P. 170-176.

32 Bai W.Q., Li L.L., Li R.L., Gu C.D., Wang X.L., Jin G., Liu D.G., Tu J.P. Deposition and characterization of a ZrN/Zr/a-C multilayer: Implication on biotribological and corrosion behaviors // Surface and Coatings Technology. – 2017. – Vol.324. – P. 509-517.

33 Yonekura D., Fujita J., Miki K. Fatigue and wear properties of Ti–6Al–4V alloy with Cr/CrN multilayer coating // Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol.275. – P. 232-238.

34 Ескермесов Д.К., Плотников С.В. Структура и физико-механические свойства многоэлементных покрытий (Ti-Zr-Cr-Nb)N, полученных вакуумнодуговым осаждением // Журнал «Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Серия физическая. – 2017. – №2 (61). – С. 24-32.

35 Игнатенко П.И. Напыление покрытий боридов, нитридов и силицидов с заданной морфологией и структурным совершенством // Журнал технической физики. – 2011. – Т. 81 (2). – С. 108-112.

36 Kelly P.J., Li H., Benson P.S., Whitehead K.A., Verran J., Arnell R.D., Iordanova I. Comparison of the tribological and antimicrobial properties of CrN/Ag, ZrN/Ag, TiN/Ag, and TiN/Cu nanocomposite coatings // Surface and Coatings Technology. – 2010. – Vol. 205. – P. 1606-1610.

37 Stone D., Migas J., Martini A., Smith T., Muratore C., Voevodin A.A., Aouadi S.M. Adaptive NbN/Ag Coatings for High Temperature Tribological Applications // Surface and Coatings Technology. – 2012. – Vol.206. – P. 4316.

38 Zhang Z.G., Rapaud O., Allain N. et al. Microstructures and tribological properties of CrN/ZrN nanoscale multilayer coatings // Applied Surface Science. – 2009. – Vol.255. – P. 4020-4026.

39 Pelleg J., Zevin L.Z., Lungo S., Croitoru N. Reactive sputter deposited TiN films on glass substrates // Thin Solid Films. – 1991. – Vol.197. – P. 117-128.

40 Rech J., Giovenco A., Courbon C., Cabanettes F. Toward a New Tribological Approach to Predict Cutting Tool Wear // CIRP Ann. -2018. -Vol.67 (1). -P.65-68.

41 Maksakova O.V., Simoes S., Pogrebnjak A.D., Bondar O.V., Kravchenko Y.O., Koltunowicz T.N. and Shaimardanov Z.K. Multilayered ZrN/CrN coatings with enhanced thermal and mechanical properties // Journal of Alloys and Compounds . – 2018. – Vol.776. – P. 679-690.

42 Wang M.X., Zhang J.J., Liu Q.X., Li D.J. Magnetron sputtering deposition of polycrystalline CrN/ZrN superlattice coatings // Surface Review and Letters. – 2006. – Vol.13. – P. 173–177.

43 Zhang Z.G., Rapaud O., Allain N., Mercs D., Baraket M., Dong, C., Coddet C. Microstructures and Tribological Properties of CrN/ZrN Nanoscale Multilayer Coatings // Applied Surface Science. – 2009. – Vol.255 (7). – 4020–4026.

44 De Sánchez N.A., Jaramillo Suárez (1) H.E., Vivas Z., Aperador W., Amaya C., Caicedo J.C. Fracture Resistant and Wear Corrosion Performance of CrN/ZrN Bilayers Deposited onto AISI 420 Stainless Steel // Advanced Materials Research. – 2008. – Vol.38. – P. 63–75.

45 Kravchenko Y.O., Coy E., Peplińska B. et.al Micro-mechanical investigation of $(Al_{50}Ti_{50})N$ coatings enhanced by ZrN layers in the nanolaminate architecture // Applied Surface Science. – 2020. – Vol.534. – P. 147573.

46 Sahul M., Smyrnova K., Haršáni M et.al Effect of lanthanum addition on the structure evolution and mechanical properties of the nanocomposite Ti-Si-N coatings // Materials Letters. – 2020. – Vol.276. – P.128180.

47 Musil J., Čerstvý R., Pogrebnjak A. D. Thermal stability of hard tantalum boride films // High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes. – 2020. Vol.24. – P. 193-200.

48 Guan X., Wang Y., Zhang G., Jiang X., Wang L., Xue Q. Efficient Iris Recognition by Characterizing Key Local Variations // Tribology International. – 2017. – Vol.106. – P.78-87.

49 Pejaković V., Totolin V., Göcerler H., Brenner J., M. Ripoll M.R. Friction and wear behaviour of selected titanium and zirconium based nitride coatings in Na2SO4 aqueous solution under low contact pressure // Tribology International. – 2015. – Vol.91. – P. 267–273.

50 Creus J., Top E.H., Savall C., Refait P., Ducros C., Sanchette F. Mechanical and corrosion properties of dc magnetron sputtered Al/Cr multilayers // Surface and Coatings Technology. – 2008. – Vol.202. – P. 4047-4055.

51 Song G.-H., Yang X.-P., Xiong G.-L., Lou Z., Chen L.-J. The corrosive behavior of Cr/CrN multilayer coatings with different modulation periods // Vacuum. -2013. - Vol. 89. - P. 136-141.

52 Maksakova O.V., Pogrebnjak O.D., Beresnev V.M. Features of Investigations of Multilayer Nitride Coatings Based on Cr and Zr // Uspehi Fiziki Metallov. -2018. -Vol.19(1). -P. 25-48.

53 Kim M.-K. Synthesis and Characterization of Multilayer CrN/ZrN Coatings // Metals and Materials International. – 2008. – Vol.14. – P. 465–470.

54 Huang S.-H., Chen S.-F., Kuo Y.-C., Wang C.-J., Lee J.-W., Chan Y.-C. Chen H.-W., Duh J.-G., Hsieh T.-E. Mechanical and Tribological Properties

Evaluation of Cathodic Arc Deposited CrN/ZrN Multilayer Coatings // Surface and Coatings Technology. – 2011. – Vol.206 (7). – P. 1744-1752.

55 Chen S.-F., Kuo Y.-C., Wang C.-J., Huang S.-H., Lee J.-W., Chan Y.-C., Chen H.-W., Duh J.-G., Hsieh T.-E. The Effect of Cr/Zr Chemical Composition Ratios on the Mechanical Properties of CrN/ZrN Multilayered Coatings Deposited by Cathodic Arc Deposition System // Surface and Coatings Technology. –2013. – Vol.231. – P. 247-252.

56 Maksakova O., Simoēs S., Pogrebnjak A., Bondar O., Kravchenko Y., Beresnev V., Erdybaeva N. The Influence of Deposition Conditions and Bilayer Thickness on Physical-Mechanical Properties of CA-PVD Multilayer ZrN/CrN Coatings // Materials Characterization . – 2018. – Vol.140. – P. 189-196.

57 Maksakova O.V., Simoes S., Pogrebnjak A.D., Bondar O.V., Kravchenko Ya. O., Koltunowicz T.N., Shaimardanov Zh.K. Multilayered ZrN/CrN Coatings with Enhanced Thermal and Mechanical Properties // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol.776. – 679-690.

58 Shi J., Cao Z.H., Liu Y., Zhao Z.P. Size Dependent Alloying and Plastic Deformation Behaviors of Ti/Ni Nano-Multilayers // Journal of Alloys and Compounds . – 2017. Vol.727. – 691-695.

59 Cavaleiro A.J., Ramos A.S., Martins R.M.S., Braz Fernandes F.M., Vieira M.T. The Effect of Heating Rate on the Phase Transformation of Ni/Ti Multilayer Thin Films // Vacuum. – 2017. Vol.139. – P. 23-25.

60 Kim G., Kim B., Lee S., Hahn J. Structure and Mechanical Properties of Cr–Zr–N Films Synthesized by Closed Field Unbalanced Magnetron Sputtering with Vertical Magnetron Sources // Surface and Coatings Technology. – 2005. – Vol.200 (5-6). P. 1669-1675.

61 Li D.J., Chung Y.-W. Growth Responses of ultrathin CN_x overcoats to process parameters // Thin Solid Films. – 2006. – Vol.506–507. – P. 207-211.

62 Mayrhofer P.H., Rachbauer R., Holec D., Rovere F., Schneider J.M. Protective transition metal nitride coatings // In Comprehensive Materials Processing. Elsevier. – 2014. – P. 355-388.

63 Zhitomirsky V. N., Grimberg I., Rapoport L., Boxman R.L., Travitzky N.A., Goldsmith S., Weiss B.Z. Bias voltage and incidence angle effects on the structure and properties of vacuum arc deposited TiN coatings // Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol.133–134. – P. 114-120.

64 Yousaf M.I., Pelenovich V.O., Yang B., Liu C.S., Fu D.J. Effect of bilayer period on structural and mechanical properties of nanocomposite TiAlN/MoN multilayer films synthesized by cathodic arc ion-plating // Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol.282. – P. 94-102.

65 Çölmekçi S., Karpuz A. and Köçkar H. Total film thickness controlled structural and related magnetic properties of sputtered Ni/Cu multilayer thin films // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – Vol.478. – P. 48-54.

66 Nathanael A.J., Yuvakkumar R., Hong S.I., Oh T.H. Novel Zirconium Nitride and Hydroxyapatite Nanocomposite Coating: Detailed Analysis and Functional Properties // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2014. – Vol.6 (12). – P. 9850–9857.

67 Choudhury Y., Gupta P. Wear Behavior of Composites and Nanocomposites: A New Approach // Recent Trends in Nanomaterials. – 2017. – P.29-48.

68 Caicedo J.C., Amaya C., Yate L., Nos O., Gomez M.E., Prieto P. Hard coating performance enhancement by using $[Ti/TiN]_n$, $[Zr/ZrN]_n$ and $[TiN/ZrN]_n$ Multilayer System // Materials Science and Engineering. B. – 2010. – Vol.171 (1-3). – P. 56-61.

69 Salishchev G., Tikhonovsky M.A., Shaysultanov D.G., Stepanov N.D., Kuznetsov A.V., Kolodiy I.V., Tortika A.S., Senkov O.N. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi sysΠЭM // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol.591. – P. 11-24.

70 Wang F., Holec D., Odén M., Mücklich F., Abrikosov I.A. and Tasnádi F. Systematic ab initio investigation of the elastic modulus in quaternary transition metal nitride alloys and their coherent multilayers // Acta Materialia. -2017. - Vol.127. - P.124-132.

71 Musil J. Flexible hard nanocomposite coatings // RSC Advances . – 2015. – Vol.5 (74). – P. 60482–60495.

72 Pogrebnjak A.D., Shpak A.P., Azarenkov N.A., Beresnev V.M. Structures and properties of hard and superhard nanocomposite coatings // Physics-Uspekhi. – 2009. – Vol.52.(1). – P. 29-54.

73 Lao Y., Hu S., Shi Y., Deng Y., Wang F., Du H., Zhang H., Wang Y. Asymmetric Interaction of Point Defects and Heterophase Interfaces in ZrN/TaN Multilayered Nanofilms // Scientific Reports. – 2017. – Vol.7 (1). – P. 1-9.

74 Zhu L.H., Song C., Ni W.Y., Liu Y.X. Effect of 10% Si Addition on Cathodic Arc Evaporated TiAlSiN Coatings // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2016. – Vol.26 (6). – P. 1638-1646.

75 Lin J., Wang B., Ou, Y., Sproul W.D., Dahan I., Moore J.J. Structure and Properties of CrSiN Nanocomposite Coatings Deposited by Hybrid Modulated Pulsed Power and Pulsed Dc Magnetron Sputtering // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol.216. – P. 251-258.

76 Wu Z., Zhou F., Chen K., Wang Q., Zhou Z., Yan J., Kwok-Yan Li L. Friction and Wear Properties of CrSiCN Coatings with Low Carbon Content as Sliding against SiC and Steel Balls in Water // Tribology International. – 2016. – Vol.94. – P. 176-186.

77 Beyerlein I.J., Demkowicz M.J., Misra A., Uberuaga B.P. Defect-Interface Interactions // Progress in Materials Science. – 2015. – Vol.74. – P. 125–210.

78 Zhou X., Jiang L., Lei S., Tian W.Q., Wu G. Micromechanism in Self-Lubrication of TiB_2/Al Composite // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2015. – Vol.7 (23). – P. 12688-12694.

79 Guan X., Wang Y., & Xue Q. Effects of constituent layers and interfaces on the mechanical and tribological properties of metal (Cr, Zr)/ceramic (CrN, ZrN) multilayer systems // Applied Surface Science. – 2019. – Vol.502. – P. 144305.

80 Guan X., Wang Y., Zhang G., Jiang X., Wang L., Xue Q. Microstructures and properties of Zr/CrN multilayer coatings fabricated by multi-arc ion plating // Tribology International. – 2017. – Vol.106. – P. 78-87.

81 Yonekura D., Fujita J., Miki K., Fatigue and wear properties of Ti-6Al-4V alloy with Cr/CrN multilayer coating // Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol.275. – P. 232-238.

82 Takadoum J. Nanomaterials and Surface Engineering / ISTE Ltd and John Wiley & Sons, Inc. NJ USA, 2010. – 365 p.

83 Şimşek B., Ceran Ö.B. and Şara O.N. Difficulties in Thin Film Synthesis // Handbook of Nanomaterials and Nanocomposites for Energy and Environmental Applications. Springer, Cham. – 2020. – P. 1-23.

84 Кирсанов В.В. Радиационные дефекты и связанные с ними эффекты // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т.7. №10. – С. 88 -94.

85 Mukashev K., Umarov F., Shokanov A., Yar-Muchamedova G. Radiationstimulated bulk and surface effects in materials: monograph. / Almaty: Qazaq university. -2017. -P. -246.

86 Орлов В.Л., Орлов А.В., Луговой Т.В., Гребеньков А.А. «Радиационное кипение» металлических систем // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2005. – Т.2. №1. – С. 80-84.

87 Соболь О.В., Андреев А.А., Горбань В.Ф., Мейлехов А.А., Постельник А.А., Столбовой В.А. Структурная инженерия вакуумно-дуговых многослойных покрытий ZrN/CrN // Нано-Та Электронной физики. – 2016. –Т.8 №1. – С. 01042-1-01042-5.

88 Wu Z., Wu Y. and Wang Q. A comparative investigation on structure evolution of ZrN and CrN coatings against ion irradiation // Heliyon. -2019. -Vol.5 (3). -P.01370.

89 Barnett S.A., Madan A. Hardness and Stability of Metal–Nitride Nanoscale Multilayers // Scripta Materialia. – 2004. – Vol.50 (6). – P. 739-744.

90 Chen L. and Xu Y.X. Influence of interfacial structure on the mechanical and thermal properties of CrAlN/ZrN multilayer coatings // Materials and Design . – 2016. – Vol.106. – P.1-5.

91 Mei Z.-G., Bhattacharya S., Abdellatif M. Yacout. First-principles study of fracture toughness enhancement in transition metal nitrides // Surface and Coatings Technology. – 2018. – Vol.357. – P. 903-909.

92 Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Physical Review Letters. – 1996. – Vol.77. – P. 3865-3868.

93 Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // Physical Review B. – 1976. – Vol.13. – P. 5188-5192.

94 Yar-Mukhamedova G., Mukashev K., Muradov A., Shiderova R., Corrosion resistance of chrome-silox-carbon nano-composition electrolytic coatings // 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016. – Vol.1. – P. 71-77.

95 Edström D., Sangiovanni D.G., Hultman L., Chirita V. Effects of atomic ordering on the elastic properties of TiN- and VN-based ternary alloys // Thin Solid Films. – 2014. – Vol.571. – P. 145-153.

96 Mei Z.-G., Liang L., Yacout A.M. First-principles study of the surface properties of U-Mo system // Computational Materials Science. – 2018. – Vol.142. – P. 355-360.

97 Zhou L., Körmann F., Holec D., Bartosik M., Grabowski B., Neugebauer J., Mayrhofer P.H. Structural stability and thermodynamics of CrN magnetic phases from ab initio calculations and experiment // Physical Review B. – 2014. – Vol.90 (18). – P. 184102-1-184102-12.

98 Pogrebnjak A., Ivashchenko V., Bondar O., Beresnev V., Sobol O., Załęski, K., Postolnyi B. Multilayered vacuum-arc nanocomposite TiN/ZrN coatings before and after annealing: Structure, properties, first-principles calculations // Materials Characterization. – 2017. – Vol.134. – P. 55-63.

99 Giannozzi P., Baroni S., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., De Gironcoli S., Fabris S., Fratesi G., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazzarello R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Sclauzero G., Seitsonen A.P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R.M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and opensource software project for quantum simulations of materials // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2009. – Vol.21 (39). – P. 395502.

100 Billeter S.R., Curioni A., Andreoni W. Efficient linear scaling geometry optimization and transition-state search for direct wavefunction optimization schemes in density functional theory using a plane-wave basis // Computational Materials Science. – 2003. – Vol.27. P. 437-445.

101 Азаренков Н.А., Соболь О.В., Погребняк А.Д. и др. Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности: монография. – Сума: Сумский государственный университет, 2012. – 683 с.

102 Самсонов Г.В. Конфигурационная модель вещества. – Киев: Наукова думка, 1971. – 230 с.

103 Ескермесов Д.К., Пазылбек С.А., Плотников С.В. Влияние параметров осаждения и процесса легирования Сг и Si на микроструктуру и свойства покрытий (Zr-Ti-Nb)N // Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева. – 2017. – №4(119). С. 112-121.

104 Aouadi S.M., Maeruf T., Twesten R.D., Mihut D.M., Rohde S.L. Physical and mechanical properties of chromium zirconium nitride thin films // Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol.200. P. 3411-3417.

105 Шулаев В.М., Андреев А.А., Руденко В.П. Модернизация вакуумнодуговых установок для синтеза покрытий и азотирования методом ионной имплантации и осаждения // ФИП. – 2006. – Т. 4, №3-4. – С. 136-142.

106 Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M., Bondar O.V., Postolnyi B.O., Zaleski K., Coy E., Jurga S., Lisovenko M.O., Konarski P., Rebouta L., Araujo J.P.

Superhard CrN/MoN coatings with multilayer architecture // Materials and Design. – 2018. – Vol.153. – P. 47-59.

107 Сакенова Р.Е., Ердыбаева Н.К., Гриценко Б.П. ZrN/CrN/ZrCr/ZrN/CrN көп қабатты композиттік жабынды зерттеу әдістері // Д.Серікбаев атындағы ШҚМТУ хабаршысы. Серия «Техникалық ғылымдар және технологиялар». – 2020. – №2(88). – Б.175-180.

108 Kishimoto N., Takeda Y., Lee C.-G., Umeda N., Okubo N., Iwamoto E. High-Current Heavy-Ion Accelerator System and Its Application to Material Modification // Japanese Journal of Applied Physics. – 2001. – Vol.40 (Part 1, No. 2B). – P. 1087-1090.

109 Kishimoto N., Gritsyna V.T., Kono K., Amekura H., Saito T. High Current Implantation of Negative Copper Ions into Silica Glasses // MRS Proceedings. – 1996. – Vol.438. – P. 435-438.

110 Сакенова Р.Е., Ердыбаева Н.К. (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) нанокомпозитті жабынды алу әдісі // «Энергия және ресурстар үнемдеу технологиялары: тәжірибелер және келешегі» атты II Халықаралық ғылыми-тәжірибелік online конференция материалдары. – 2020. – Б. 367-371.

111 Goldstein J.I., Newbury D.E., Echlin P., Joy D.C., Lyman C.E., Lifshin E., et al. Specimen Preparation of Hard Materials: Metals, Ceramics, Rocks, Minerals, Microelectronic and Packaged Devices, Particles, and Fibers – Scanning Electron Microsc. X-ray Microanal. – New York: Spinger Science+Business Medi, 2003. – P. 537-564.

112 Вейнберга Ф. Приборы и методы физического металловедения. – М.: Мир. – 1973. – 427 с.

113 Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ // под. ред. И.В. Петрова. – М.: Мир, 1984. – Т. 2. – 348 с.

114 Han W., Jiao H., Fox D. Scanning Electron Microscopy // Springer Tracts in Modern Physics. – 2018. – Vol.272. – P. 35-68.

115 Reed S.J.B. Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology / S.J.B. Reed. – 2005. – 190 c.

116 Егорова О.В. Техническая микроскопия. Практика работы с микроскопами для технических целей. С микроскопом на «ты». – М.: Техносфера, 2007. – 360 с.

117 Синдо Д., Окиава Т. Аналитическая просвечивающая микроскопия. – М.: Техносфера, 2006. – 256 с.

118 Shaginyan L.R., Gorban' V.F., Krapivka N.A., Firstov S.A., Kopylov I.F. Properties of coatings of the Al-Cr-Fe-Co-Ni-Cu-V high entropy alloy produced by the magnetron sputtering. – 2016. – Vol.38. – P. 25-33.

119 Scharf D. Detectors: Secondary Electron Detectors, Image Quality & Contrast // Microscopy and Microanalysis. – 2020. – Vol.4. – P. 256-257.

120 Ul-Hamid A. Components of the SEM. A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy // Chemistry and Materials ScienceChemistry and Material Science (R0). – 2018. – P. 15–76.

121 Кларк Э.Р., Эберхардт К.Н. Микроскопические методы исследования материалов. – М.: Техносфера, 2007. – 376 с.

122 Гладких А.И., Малыхин С.В., Пугачев А.Т. Дифракционные методы анализа внутренних напряжений. Теория и эксперимент: учебное пособие. – Харьков: НТУ "ХПИ", 2006. – 304 с.

123 Speakman, S. Estimating Crystallite Size Using XRD // MIT Center for Materials Science and Engineering. http://prism.mit.edu/xray/CrystalSize Analysis. ppt (қаралған күні 15.08.2018).

124 Анищик В.М., Понарядов В.В., Углов В.В. Дифракционный анализ. – Минск: Выш. Шк., 2011. – 215 с.

125 Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.

126 Fultz B. Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials / B. Fultz, J. M. Howe. – Berlin : Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013. – 761 c.

127 Троян В.И. Физические основы методов исследования наноструктур и поверхности твердого тела / В. И. Троян, М. А. Пушкин, Б. В.Д., В. Н. Тронин. – Москва : Московский инженерно-физический институт, 2008.

128 Alder B.J., Wainwright T.E. Phase transition for a hard sphere system // Journal of Chemical Physics. – 1957. – Vol. 27. – P. 1208-1209.

129 Назаров А.А., Мулюков Р.Р. Атомистическое моделирование материалов, наноструктур и процессов нанотехнологии. – Уфа, РИО БашГУ, 2010. – 156 с.

130 Perdew J. P. Generalized Gradient Approximation Made Simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. – 1996. – Vol.77 (18). – C. 3865-3868.

131 Billeter S.R., Curioni A., Andreoni W. Efficient linear scaling geometry optimization and transition-state search for direct wavefunction optimization schemes in density functional theory using a plane-wave basis // Computational Materials Science. -2003. - Vol.27(4). - P. 437-445.

132 Ivashchenko V., Veprek S., Turchi P., Shevchenko V. Comparative firstprinciples study of TiN/SiN x/TiN interfaces // Physical Review B. – 2012. – Vol.85(19). – P. 195403-1-195403-15.

133 Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикрообъемах, тонких приповерхностных слоях и пленках // ФТТ. – 2008. – Т. 50, №12. – С. 2113-2140.

134 Гольдштейн Р.В. Механика микро- и наноструктур. Наноиндентирование. – М.: Московский физико-технический институт, 2011. – 160 с.

135 Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. – М.: Машиностроение, 2009. – 312 с.

136 Кавалейро А. Наноструктурные покрытия. – М.: Техносфера, 2011. – 750 с.

137 Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Materials Research. – 1992. – Vol.7. – P. 1564-1583.

138 Novikov V.Yu., Beresnev V.M., Kolesnikov D.A., Ivanov O.N., Litovchenko S.V., Stolbovoy V.A., Kolodiï I.N., Kozachenko A.O., Kovaleva M.G., Krytsyna E.V., Gluchov O.V. Structure and mechanical properties of multilayer coatings (TiAlCrY)N/ZrN // Problems of Atomic Science and Technology. – 2019. – Vol.120 (2). – P. 116- 120.

139 Вершинин Д.С., Смолякова М.Ю., Манохин С.С., Дручинина О.А., Ахмадеев Ю.Х. Исследование трибологических свойств азотированного титанового сплава VT16 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2010. – Т. 76, №12. – С. 45-49.

140 Randall N. Overview of mechanical testing standards // CSM Instruments Applications Bulletin. – 2002. – №18. – P. 3.

141 Патент 34722 Қазақстан Республикасы, ХПЖ С23С 14/06. Қатты жабындыны вакуумды-доғалық ионды-плазмалық тұндыру тәсілі / Сакенова Р.Е., Погребняк А.Д., Ердыбаева Н.К., Қылышқанов М.Қ., Максакова О., Рахадилов Б.К. өтінім беруші және патент иегері «С.Аманжолов атындағы Шығыс Қазақстан университеті» КЕАҚ. – №212019/0380.1; өтініш 27.05.2019; басылымға шығарылды 20.11.2020, Бюл №46. – 3 б.

142 Maksakova O.V., Webster R.F., Tilley R.D., Ivashchenko V.I., Postolnyi B.O., Bondar O.V., Takeda Y., Rogoz V.M., Sakenova R.E., Zukowski P.V., Opielak M., Beresnev V.M., Pogrebnjak A.D. Nanoscale Architecture of (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) Nanocomposite Coatings: Microstructure, Composition, Mechanical Properties and First-Principles Calculations // Journal of Alloys and Compounds . – 2020. – Vol.831. – P. 154808-1-154808-15.

143 Pogrebnjak A.D., Bagdasaryan A.A., Beresnev V.M., Nyemchenko U.S., Ivashchenko V.I., Kravchenko Y.O., Shaimardanov Z.K., Plotnikov S.V., Maksakova O. The effects of Cr and Si additions and deposition conditions on the structure and properties of the (Zr-Ti-Nb)N coatings // Ceramics International. – 2017. – Vol.43. – P. 771-782.

144 Han B., Wang Z., Devi N., Kondamareddy K.K., Wang Z., Li N., Zuo W., Fu D., Liu C. RBS depth profiling analysis of (Ti, Al)N/Mon and CrN/Mon multilayers // Nanoscale Research Letters. – 2017. – Vol.12(1). – P. 1-8.

145 Korytar D., Zaprazný Z., Ferrari C., Frigeri C., Jergel M., Matko I., Keckes J. Cross-sectional TEM study of subsurface damage in SPDT machining of germanium optics // Applied Optics. – 2018. – Vol.57. – P. 1940-1943.

146 Powder diffraction file search. <u>http://www.icdd.com/</u>index.php/ pdfsearch/ (қаралған күні 8.08.2019).

147 Wolfe D.E., Singh J., Narasimhan K. Synthesis of titanium carbide/chromium carbide multilayers by the co-evaporation of multiple ingots by electron beam physical vapor deposition // Surface and Coatings Technology. – 2002. – Vol.160. – P. 206-218.

148 Abadias G., Michel A., Tromas C., Jaouen C., Dub S.N. Stress, interfacial effects and mechanical properties of nanoscale multilayered coatings // Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol.202. – P. 844-853.

149 Kim S.H., Baik Y.J., Kwon D. Analysis of interfacial strengthening from composite hardness of TiN/VN and TiN/NbN multilayer hard coatings // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol.187. – P. 47-53.Kejun Z., Hämäläinen M., Lilius K.

150 Thermodynamic modeling of the laves phases in the Cr-Zr system // Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. -1993. -Vol.17. -P. 101-107.

151 Lackner J.M., Waldhauser W., Alamanou A., Teichert C., Schmied F., Major L., Major B. Mechanisms for self-assembling topography formation in lowtemperature vacuum deposition of inorganic coatings on polymer surfaces // Bulletin of the Polish Academy of Sciences. – 2010. – Vol.58. – P. 281-294.

152 Bondar O.V., Pogrebnjak A., Takeda Yo., Postolnyi B., Zukowski P., Sakenova R.E., Postolnyi B. Structure and Properties of Combined Multilayer Coatings Based on Alternative Triple Nitride and Binary Metallic Layers // in: NAP-2018, 2018 IEEE 8th Int. Conf. "Nanomaterials Applications and Propperties, Zatoka, Ukraine. – 2018. – Vol.3. – P. 03TFNMC73-1- 03TFNMC73-5.

153 Сакенова Р.Е., Ердыбаева Н.К., Погребняк А.Д., Қылышқанов М.Қ. Вакуумды-доғалық әдіспен алынған көп қабатты жабындардың құрылымы мен қасиеттері // Вестник ВКГТУ им. Д.Серикбаева. Серия «Техникалық физика». – Өскемен, 2019. №4. – Р.144–151.

154 Sakenova R.E., Erdybaeva N.K., Pogrebnjak A.D., Kylyshkanov M.K. The study of multilayer coatings based on MoN(MoZr)ZrN and (TiMo)N/(TiMo), (CrZr)N/(CrZr) obtained by the method of vacuum-arc deposition // Bulletin of the Karaganda university. Karaganda-physics. -2019. $-N_{2}$ (94). -P. 14-21.

155 Lisovenko M.O., Bondar O.V., Opielak M., Beresnev V.M., Konarski P., Sakenova R.E., Konstantinov S.V., Komarov F.F. Structure and Properties of Nanoscale MoN/CrN Multilayered Coatings // 2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP 2017). - 2017. - Vol.1. - P. 76-80.

156 Zunger A., Wei S.-H., Ferreira L.G., Bernard J.E. Special quasirandom structures // Phys. Rev. Lett. – 1990. – Vol. 65. – P. 353-356.

157 Сакенова Р.Е., Погребняк А.Д., Қылышканов М.Қ. (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) негізіндегі көп қабатты жабынның микроқұрылымы мен элементтік құрамы // Қ.И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТУ Хабаршысы. Серия «Физика-математика ғылымдары». – Алматы, 2020. – №3(139). – С. 615-622.

158 Pogrebnjak A.D., Webster R.F., Tilley R.D., Buranich V.V., Ivashchenko V.I., Takeda Y., Oyoshi K., Sakenova R., Piotrowska K., Zukowski P., Konarski P., Kupchishin A., Budzynski P. Formation of Si-Rich interfaces by Radiation-induced Diffusion and Microsegregation in CrN/ZrN Nanolayer Coating // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2021. Vol. 13(14). – P. 16928-16938.

159 Stoller R.E., Toloczko M.B., Was G.S., Certain A.G., Dwaraknath S., Garner F.A. On the Use of SRIM for Computing Radiation Damage Exposure // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. – 2013. – Vol.310. – P. 75-80.

160 Uglov V.V., Kvasov N.T., Remnev G.E., Polikarpov R.V. On the Physical Nature of the Threshold Displacement Energy in Radiation Physics // J. Surf. Investig. – 2015. – Vol.9 (6). – P. 1206-1212.

161 Lin C.-K., Hsu C.-H., Kung S.-C. Effect of Electroless Nickel Interlayer on Wear Behavior of CrN/ZrN Multilayer Films on Cu-Alloyed Ductile Iron // Appl. Surf. Sci. – 2013. – Vol.284. – P. 59-65.

162 Сакенова Р.Е., Ердыбаева Н.К. (CrN/ZrN)/(Cr/Zr) нанокомпозитті жабынды алу әдісі // Студенттердің, магистранттардың және жас ғалымдардың VI Халықаралық ғылыми-техникалық конференциясы. – Өскемен, – 2020. – № V. – С. 199-202.

163 Sakenova R.E., Pogrebnjak A. D., Erdybaeva N.K., Kylyshkanov M.K., Bektasova G.S. Diffusion and microsegregation processes in a nanostructured CrN/ZrN/Cr/Zr coating implanted with silicon ions // Advanced materials manufacturing and research: new technologies and techniques (AMM&R-2021 online): Book of Abstracts of International Conference – Ust-Kamenogorsk: Publishing House of D. Serikbayev EKTU. – 2021. – P. 47

164 Schmitt T., Steyer P., Fontaine J., Mary N., Esnouf C., O'Sullivan M., Sanchette F. Cathodic Arc Deposited (Cr,Six)N Coatings: From Solid Solution to Nanocomposite Structure // Surface and Coatings Technology. – 2012. – Vol. 213. – P. 117-125.

165 Horstemeyer M.F. Integrated Computational Materials Engineering (ICME) for Metals: Concepts and Case Studies. – John Wiley and Sons, Inc, 2018. – 688 p.

ҚОСЫМША А

«Қазақстан Республикасының өнертабыстарының мемлекеттік тізілімі» бөлімінде қолжетімді, авторлық құқықпен қорғалатын өнертабысқа патент №34722, 20.11.2020 жыл.



ҚОСЫМША Б

Ғылыми-зерттеу жұмысының нәтижесін оқу процесіне енгізу актісі

УТВЕРЖДАЮ и.о. проректора по НИД и цифровизации НАО «Восточно-Казахстанкий технический университет им. Д.Серикбаева»

Н. Денисова 2021 г.

Сакенова Р.Е. ғылыми-зерттеу жұмысының нәтижелерін ендіруге АКТ

внедрения результатов научно-исследовательской работы Сакеновой Р.Е.

Комиссия кұрамы: Комиссия в составе: Председатель: Төрағасы:

к.ф.-м.н, ассоц.профессор Денисова Н.Ф.

Члены комиссии: Комиссия мүшелері:

Зам.декана ФБИП Арингожина З.Е. Зав.кафедрой физики Табиева Е.Е.

Комиссия Сакенова Римма Ерболаткызының «Кремний иондарымен имплантталған CrN/ZrN/Cr/Zr наноқұрылымды жабындағы диффузия және микросегрегация процестері» тақырыбындағы ғылыми-зерттеу жұмыстарының нәтижелерін Д.Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті» КЕАҚ «Физика» кафедрасының «Техникалық физика» мамандығы бойынша «Ионды-сәулелік технологиялардың қазіргі заманғы мәселелері», «Материалдарды модификациялаудың технологиялық үрдісін жасау мен енгізу» пәндерін оқытуда қолданылғанын және оқу үдерісіне енгізілгенін растайды.

Ғылыми-зерттеу жұмыстарының нәтижелерін ендіру көпқабатты және нанокомпозитті жабындардың құрылымды-фазалық күйіне, элементтік құрамына, механикалық, трибологиялық қасиеттеріне Si иондарымен импланттаудың әсерін түсіну үшін неғұрлым тереңірек түсініктерді қалыптастырады.

Комиссия подтверждает, что результаты научно-исследовательской работы по теме «Процессы диффузии и микросегрегации в наноструктурном покрытии CrN/ZrN/Cr/Zr, имплантированном ионами кремния» Сакеновой Риммы Ерболаткызы использованы при изучении дисциплин «Современные проблемы ионно-лучевых технологии», «Разработка и внедрение технологических процессов модификации материалов» специальности «Техническая физика» на учебной кафедре «Физика» НАО «Восточно-Казахстанский технический университет им. Д.Серикбаева» и внедрены в учебный процесс.

Внедрение результатов научно-исследовательской работы дает возможность понять влияния ионной имплантации Si на структурно-фазовое состояние, элементный состав, физико-механические, трибологические свойства многослойных и нанокомпозитных покрытий.

Председатель:

Члены комиссии:

Belly struge

к.ф.-м.н, ассоц.профессор Денисова Н.Ф.

Зам.декана ФБИП Арингожина З.Е. Зав.кафедрой физики Табиева Е.Е.

ҚОСЫМША В

Ғылыми-зерттеу жұмысының нәтижесін оқу процесіне енгізу актісі

БЕК	ITEMIH
«Д.C	ерікбаев атындағы
Шын	ыс Қазақстан
техн цифр	икалық университеті» КЕАҚ ҒИД және мандыру жөніндегі проректордың м. а.
211 5	П. Денисова

УТВЕРЖДАЮ и.о. проректора по НИД и цифровизации НАО «Восточно-Казахстанкий технический университет им. Д.Серикбаева»

Н. Денисова 2021 г.

Сакенова Р.Е. ғылыми-зерттеу жұмысының нәтижелерін ендіруге АКТ

внедрения результатов научно-исследовательской работы Сакеновой Р.Е.

Комиссия құрамы: Комиссия в составе: Председатель: Төрағасы:

к.ф.-м.н, ассоц.профессор Денисова Н.Ф.

Члены комиссии: Комиссия мушелері:

Зам.декана ФБИП Арингожина З.Е. Зав.кафедрой физики Табиева Е.Е.

Комиссия Сакенова Римма Ерболаткызының «Кремний иондарымен имплантталған CrN/ZrN/Cr/Zr наноқұрылымды жабындағы диффузия және микросегрегация процестері» тақырыбындағы ғылыми-зерттеу жұмыстарының нәтижелерін Д.Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті» КЕАҚ «Физика» кафедрасының «Техникалық физика» мамандығы бойынша «Ионды-сәулелік технологиялардың қазіргі заманғы мәселелері», «Материалдарды модификациялаудың технологиялық үрдісін жасау мен енгізу» пәндерін оқытуда қолданылғанын және оқу үдерісіне енгізілгенін растайды.

Ғылыми-зерттеу жұмыстарының нәтижелерін ендіру көпқабатты және нанокомпозитті жабындардың құрылымды-фазалық күйіне, элементтік құрамына, механикалық, трибологиялық қасиеттеріне Si иондарымен импланттаудың әсерін түсіну үшін неғұрлым тереңірек түсініктерді қалыптастырады.

Комиссия подтверждает, что результаты научно-исследовательской работы по теме «Процессы диффузии и микросегрегации в наноструктурном покрытии CrN/ZrN/Cr/Zr, имплантированном ионами кремния» Сакеновой Риммы Ерболаткызы использованы при изучении дисциплин «Современные проблемы ионно-лучевых технологии», «Разработка и внедрение технологических процессов модификации материалов» специальности «Техническая физика» на учебной кафедре «Физика» НАО «Восточно-Казахстанский технический университет им. Д.Серикбаева» и внедрены в учебный процесс.

Внедрение результатов научно-исследовательской работы дает возможность понять влияния ионной имплантации Si на структурно-фазовое состояние, элементный состав, физико-механические, трибологические свойства многослойных и нанокомпозитных к.ф.-м.н, ассоц.профессор Денисова Н.Ф. Эриде Зам.декана ФБИП А покрытий.

Председатель:

Члены комиссии:

ҚОСЫМША С

Ғылыми-зерттеу жұмысының нәтижелерін «Машзауыт» жауапкершілігі шектеулі серіктестігіне енгізу актісі

От 02 ноября 2020 года

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы Сакеновой Риммы Ерболаткызы ««Процессы диффузии и микросегрегации в наноструктурном покрытии ZrN/CrN/Zr/Cr, имплантированном ионами Si» на TOO «Машзавод»

Мы нижеподписавшиеся, директор ТОО «Машзавод» с одной стороны, и докторант PhD по специальности 6D072300- «Техническая физика» НАО «ВКТУ имени Д.Серикбаева» Сакенова Римма Ерболаткызы с другой стороны, составили настоящий Акт о том, что разработанные в диссертационной работе результаты исследования по получению нанокомпозитных многослойных покрытий на основе ZrN/CrN/Zr/Cr методом ионной имплантации будут расмотрены для использования в перспективных проектах TOO «Машзавод».

Директор ТОО «Машзавод»

Докторант PhD

В.А.Шотт

Р.Е.Сакенова