

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ І ФАЗОВОГО СКЛАДУ ІОННО-ПЛАЗМОВИХ ПОКРИТТІВ

Глушкова Д.Б.¹, Воронков О.І.¹, Степанюк А.І.¹, Демченко С.В.¹,
Калініна Н.Є.², Калінін В.Т.³

¹Харківський національний автомобільно-дорожній університет, Україна

²Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро, Україна

³Національна металургійна академія України, Дніпро, Україна

Анотація. *Методом структурного аналізу досліджено фазовий склад, текстура і напружений стан в покриттях на основі систем Ti-N, Cr-N, Ti-Cr-N, отриманих методом плазмового осадження. Метод нанесення плазмових покриттів вакуумно-дуговим способом широко застосовується в практиці підприємств з метою підвищення надійності і довговічності, а також відновлення деталей машин і конструкцій. У досліджених фазах (TiN, Cr₂N) виявлена текстура і значні стискаючі напруження, що досягають ~ 3 ГПа. Проаналізовано фактори, що впливають на рівень залишкових напружень, запропонована модель формування напруженого стану в покриттях нітриду титану і хрому.*

Ключові слова: *нітрид титану, нітрид хрому, рентгенівська дифрактометрія, покриття, залишкові напруги, текстура, фаз. склад.*

Вступ

При знакозмінних навантаженнях, терті і корозійних процесах руйнування деталей починається на поверхні. Одним зі способів підвищення довговічності виробів в вузлах тертя деталей машин, підвищення зносо- та термостійкості є керування структурою і властивостями поверхневих шарів.

Аналіз публікацій

Широке застосування в машинобудуванні знайшов спосіб модифікування поверхні з допомогою вискоєфективних та технологічних методів іонно-плазмового осадження зміцнюючих покриттів [1]. Метод іонно-плазмового осадження у вакуумі або атмосфері реакційної речовини відрізняється високою швидкістю нанесення покриттів і гарною адгезією з підкладкою. Для покриттів характерне виникнення значних залишкових напружень, величина і знак яких залежать від технологічних режимів отримання [1]. Виникаючі напруження можуть призводити до погіршення експлуатаційних властивостей виробів: міцності, зносостійкості, термостійкості і утворення тріщин [2]. Для штампового інструменту використовують покриття на основі нітридів перехідних металів з метою підвищення їх довговічності [3]. Однак систематичні дослідження напруженого стану таких покриттів, які сформовані в

нерівноважних умовах і пов'язані з самоорганізацією дисипативних структур, в даний час відсутні. Це ускладнює оптимізацію технології отримання покриттів із заданими структурою і властивостями [4].

Мета і постановка задачі

Мета цієї роботи - вивчення структури, фазового складу, напруженого стану покриттів для побудови моделі формування іонно-плазмових покриттів з урахуванням параметрів їх отримання.

Залишкові напруження в покриттях TiN

Покриття нітридів титану і хрому товщиною 1,5-3,5 мкм наносили вакуумно-дуговим способом з використанням установки «Булат-3Т» на підкладці зі сталі 20. Метод включає два основних етапи. На 1-му етапі відбувалися очищення і активація поверхні підкладки бомбардуванням іонами матеріалу, який осаджується, при потенціалі зміщення 1400 В. Радіаційний нагрів підкладки не перевищував 500°C. На 2-му етапі здійснювалось нанесення покриття.

Покриття отримували шляхом розпилення катодів на основі титану і хрому високої чистоти в середовищі очищеного азоту при тиску, що підтримується рівним 0,3 Па. Потенціал зміщення і іонний струм становили 200 В та 1,5 А при осадженні

титану і 150 В та 0,8 А при осадженні хрому. Товщина покриттів змінювалася шляхом збільшення часу осадження від 5 до 15 хв. Покриття системи Ti-Cr-N отримувалось шляхом одночасного розпилення мішених титану і хрому при потенціалі зміщення 150 В.

Об'єктами рентгеноструктурних досліджень служили системи «плівка на підкладці». Зйомки проводилися в випромінюванні мідного аноду з монохроматизацією в дифрагованому пучку. Для ідентифікації структури і виявлення текстури виконували зйомки в інтервалі кутів 2θ від 20° до 150° . Дослідження залишкових деформацій в покриттях виконували з використанням $\sin^2\psi$ - методу шляхом прецизійного вимірювання міжплощинних відстаней при проведенні багаторазових похилих зйомок. Зі збільшенням кута нахилу ψ товщина інформативного шару природно зменшується. Для вивчення фазового складу і оцінки напружень в тонкому поверхневому шарі покриття товщиною $\leq 0,5$ мкм проводилась зйомка в ковзаючій геометрії з кутом ковзання $\alpha \approx 3^\circ$. При побудові $\sin^2\psi$ - графіків в ковзаючій схемі дифракції визначали для кожного i -го відображення кут нахилу рівний $\psi_i = \frac{h_i}{i} \alpha$.

На рис. 1 представлено зміщення дифракційних ліній нітриду титану Ti-N при різних кутах ψ , що вказує на наявність внутрішніх напружень.

Аналіз дифрактограм покриттів системи Ti-N на підкладці показав, що на них виявляються лінії, відповідні фазі TiN (структурний тип NaCl) та лінії α -фази (фериту), відповідні відображенню від підкладки. При цьому відображення від α -фази присутні при всіх значеннях ψ . Звідси випливає, що в формуванні дифракційної картини бере участь вся товщина покриття.

Дифракційні лінії TiN типу (hhh) виявляються набагато інтенсивнішими за інші відображення в порівнянні з табличними даними, що свідчить про текстурування TiN. Виявляється текстура аксіального типу з віссю (111), яка перпендикулярна площині підкладки, і кутом розсіювання текстури $\Delta\rho \geq 15^\circ$.

Аналіз напруженого стану проводився за відображенням (333) TiN і (222) α -фази (рис. 1). Зі збільшенням кута ψ від 0 до 50° інтенсивність лінії (333) TiN збільшується, а лінія (222) α -фази послаблюється. Крім того, лінія (333) TiN помітно зміщується в

бік більших кутів, в той час, як положення лінії (222) α -фази практично не змінюється. Це означає, що в площині півки діють стискаючі напруження, а в підкладці напруження рентгенографічно не виявляються.

За даними рисунка визначали положення дифракційних ліній і відповідно до формул знаходили період решітки. Побудовані за результатами обробки графіки дифракційних профілів $a_\psi - \sin^2\psi$ - представлені на рис. 2. Слід зазначити, що графіки є симетричними щодо нахилу зразка в бік $\psi > 0$ і $\psi < 0$. Експериментальні точки не описуються строго лінійною залежністю. Відхилення від лінійної залежності (крива 1) перевищує похибку визначення періоду решітки, яка становить $\pm 3 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$. Однак, апроксимуючи графіки прямими, можна оцінити середню по товщині покриття деформацію ε відповідно до співвідношень:

$$a_\psi = a_0 \frac{1+\nu}{E} \sigma_\varphi \sin^2\psi + a_{\perp\psi}, \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{a_{\psi=90^\circ} - a_{\psi=0^\circ}}{a_0} = \frac{a_{\parallel} - a_{\perp}}{a_0}, \quad (2)$$

де - a_{\perp} - значення періоду решітки в напрямку нормалі до відображаючих площин ($\psi = 0^\circ$); a_0 - значення періоду решітки в площині півки ($\psi = 90^\circ$); a_{\parallel} - значення періоду решітки в ненапруженому стані; σ_φ - компонента нормальних напружень в площині покриття; ν - коефіцієнт Пуассона; E - модуль Юнга.

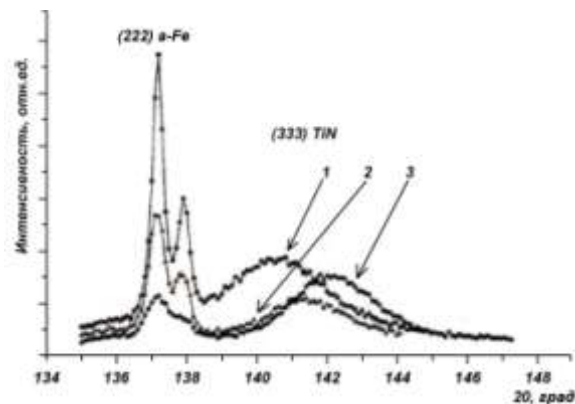


Рис. 1. Зміна виду ділянки дифрактограми при похилих зйомках зразка з покриттям TiN товщиною 1,9 мкм: 1 - $\psi = 0^\circ$, 2 - $\psi = 30^\circ$, 3 - $\psi = 50^\circ$

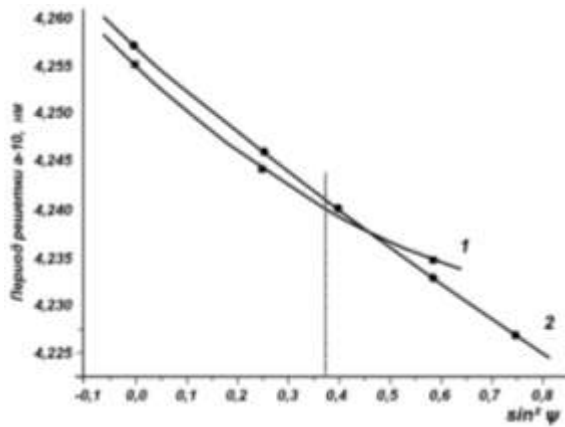


Рис. 2. Графік залежності періоду решітки від $\sin^2\psi$ для (333) TiN: 1-товщина покриття 1,9 мкм, 2 – товщина покриття 3,2 мкм

Середні значення деформації ε складають $-0,82\%$ для зразка товщиною 1,9 мкм і $-0,98\%$ для зразка товщиною 3,2 мкм.

Лінія 2 на графіку описує однорідні, в межах всього відбиваючого шару, стискаючі напруження. Для розрахунку макронапружень необхідне мати значення коефіцієнта Пуассона ν і модуля нормальної пружності E . Дані про ці параметри для TiN в літературі суперечливі. При значеннях $\nu = 0,23$ і $E = 429$ ГПа [5] були отримані наступні значення макронапружень в TiN-фазі: $\sigma = -3,1$ ГПа для покриттів товщиною 1,9 мкм; $\sigma = -3,4$ ГПа для покриттів товщиною 3,2 мкм.

З $\sin^2\psi$ - графіків в припущенні ізотропного симетричного плосконапруженого стану можна визначити період решітки a_0 . Він визначається при значенні ψ_0 , відповідному недеформованому перетину еліпсоїда деформації:

$$\sin^2 \psi_0 = \frac{2\nu}{1+\nu}. \quad (3)$$

Як видно з рис. 2, значення a_0 в покриттях різної товщини виявляється майже однако-вим для зразків, отриманих в рівноцінних умовах, і рівним $a_0 = 4,2415$ Å. Значення a_0 відрізняється від значення періоду решітки TiN стехіометричного складу, рівного 4,243 Å [6], але збігається з даними роботи [7]. Для TiN, як для фази впровадження, характерна широка область гомогенності. Як показують оцінки, отримані в даній роботі значення a_0 свідчить, що відхилення від

стехіометричного складу в покриттях TiN не перевищує $\pm 10\%$ ат. азоту.

Дослідження покриттів на основі системи Cr-N

На дифрактограмах від покриттів на основі Cr-N виявлені інтенсивні лінії фази Cr_2N з гексагональною решіткою, слабкі лінії хрому з (ОЦК-решіткою) і лінії α -фази (від підкладки). Значна інтенсивність ліній типу (h00) фази Cr_2N свідчить про наявність текстури аксіального типу з площинами (h00), розташованими переважно паралельно поверхні покриття. Кут розсіювання текстури становить $\Delta\rho \sim 20^\circ$.

Наявність зазначеної текстури підтверджується результатами зйомки в ковзаючій геометрії, коли ці площини виявляються приблизно перпендикулярними площині поверхні і виходять з відображаючого положення.

В результаті зйомок встановлено, що на сталевій підкладці спочатку формується тонкий підшарок хрому, а на ньому утворюється покриття Cr_2N .

Для вимірювання макродеформацій і визначення періодів решітки в фазі Cr_2N були обрані відображення (411) і (223), розташовані в інтервалі кутів дифракції 2θ $110-125^\circ$. Для зазначених відображень побудовано залежності $d_{hkl} - \sin^2\psi$, які представлені на рис. 3. З рис. 3 випливає, що всі значення міжплощинних відстаней Cr_2N в більш тонкому зразку вище. Аналогічний вигляд мають $\sin^2\psi$ - графіки для дифракційної лінії (223).

Середній рівень стискаючих макродеформацій в зразках знаходиться в межах від $-1,3\%$ до $-1,0\%$. У тонкому поверхневому шарі величина залишкових деформацій за результатами зйомок в ковзаючій геометрії збігається з наведеними значеннями. Періоди кристалічної решітки Cr_2N , розраховані за значеннями міжплощинних відстаней $d_{(411)}$ і $d_{(223)}$ в недеформованому перетині, зразка товщиною 3,0 мкм і складають $a_0 = 2,776$ Å

і $c_0 = 4,447$ Å. При оцінці вважали, що $\nu = 0,23$, як і для CrN [10]. Значення періоду решітки для тонкого зразка виявляються вищими: $a_0 = 2,783$ Å і $c_0 = 4,471$ Å. Всі отримані значення періодів решітки знаходяться в межах області гомогенності фази Cr_2N [8, 9].

В зразку Ti-Cr-N товщиною 1,6 мкм в межах відбиваючого шару, виявляється багатокомпонентний фазовий склад. На дифрактограмі присутні лінії, що належать

до фаз TiN і Cr₂N, лінії прошарку хрому, а також підкладки. Аналіз співвідношення інтенсивності дифракційних ліній свідчить про те, що в покритті Ti-Cr-N текстура проявляється слабше, ніж в однофазних плівках.

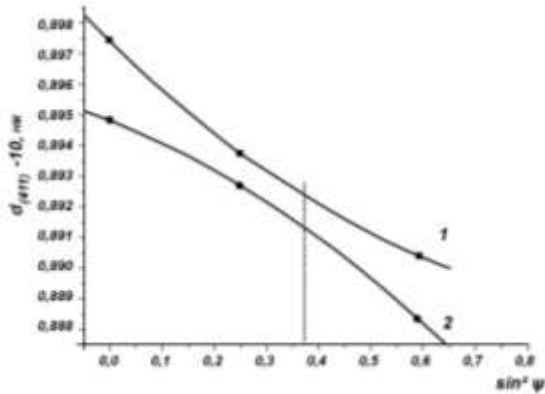


Рис. 3. $d_{(411)} \cdot \sin^2 \psi$ - графік для (411) Cr₂N: 1 – товщина покриття 1,3 мкм, 2 – товщина покриття 3,0 мкм

Лінії фаз, як і в разі однофазних плівок, зміщені в бік менших кутів, що давало підстави припускати наявність в покритті стискаючих залишкових напружень. Оцінка макродеформацій і напружень в нітриді титану виконана $\sin^2 \psi$ - способом по лінії (422) з найбільшим кутом 2θ з виявлених відображень.

Дослідження іонно-плазмових покриттів

Фазовий склад досліджених зразків характеризується присутністю фаз TiN или Cr₂N. Фази Ti₂N і CrN не виявляються. Це можна пояснити наступним чином. Згідно діаграм фазової рівноваги систем Ti-N і Cr-N [12, 13], фази Cr₂N і TiN формуються по перитектичній реакції. У квазірівноважних умовах вакуумної конденсації за механізмом «пар-кристал» [10] вони можуть утворюватися в результаті газоперитектичної реакції поблизу поверхні підкладки. Фази CrN і Ti₂N можуть отримуватись при відповідних температурах і часу осадження по перитектоїдним реакціям в твердому стані за участю твердих нітридів, які сформувалися раніше Cr₂N і TiN. При використаних нами умовах отримання покриттів утворюється CrN і Ti₂N придушене кінетичним фактором.

При одночасному випаровуванні титану і хрому в атмосфері азоту основною фазою в

покритті є TiN. Титан взаємодіє з азотом через його більш високу спорідненість з ним, ніж у хрому. Так, вільна енергія реакції утворення TiN ($-\Delta G$) в 2,6 раза вище, ніж у Cr₂N, а константа швидкості реакції вище приблизно в 1,5 рази [11].

Особливістю структурного стану рентгенографічно досліджених покриттів є наявність значних стискаючих напружень і текстури, закономірно пов'язаних з режимами осадження. Подібні результати, які спостерігались раніше при дослідженні плівок, осаджених з потоків енергетичних часток, широко описувалися різними авторами [3-5]. При цьому аналізувався вплив окремих факторів організації структури покриттів, таких як «атомная поковка» (пінінг) [3, 4], «ущільнення» [12], «зіткнення кристалітів» [13]. Однак до теперішнього часу не існує обґрунтованого пояснення причин формування аномально високих деформацій, які часто перевищують 1%, що істотно вище звичайної границі пружності зразків металургійного походження.

Отримані в роботі відомості про фазовий склад, структуру, субструктуру, текстуру і напружений стан покриттів різної товщини дають підстави розглядати процес формування плівок з позицій еволюції структури і її самоорганізації в рамках незворотного багатопараметричного термодинамічного процесу. Основна ідея такого підходу полягає в тому, що якщо в ході формування покриття система «зростаюча плівка на підкладці» відчуває спектр енергетичних впливів, то в ній розвивається ряд напрямів дисипації енергії і відгуків самої системи, таких, щоб сумарна енергія Гіббса системи «плівка-підкладка» була мінімальною. При цьому «плівка» може бути гетерофазною і неоднорідною спочатку або ставати такою в ході розвитку системи. В багаторівневій по структурі системі (макро-, мікро- і субмікросруктурний рівнів) дисипація енергії, яка надається і локально накопичується, також повинна відбуватися багаторівнево і неоднорідно за обсягом. З позицій теорії пружності це викликає формування залишкових деформацій, локалізованих на рівні макро-, мікро- і субмікросруктури. Знак, величина і розподіл напружень при цьому повинні знаходитися у взаємозв'язку зі структурним і текстурованим станом.

Мікронапруження в плівках врівноважуються в межах окремих зерен, але мають загальне орієнтування головних напрямків в

кожному зерні, що обумовлене, наприклад, орієнтованим впливом далеко діючої частини полів зміщень навколо дефектів.

При формуванні покриттів з потоків низкоенергетичних частинок спостерігається утворення радіаційних дефектів типу дислокаційних петель впровадження [14]. Петлі повинні розташовуватися в щільноупакованих площинах, орієнтування яких по відношенню до поверхні зразка пов'язано з переважною орієнтацією кристалітів. Дефекти такого типу призводять до зміщення дифракційних ліній [15]. Таким чином, значення напружень, що визначаються за зміщенням дифракційних ліній $\sin^2\psi$ -графіків, є сумою усереднених по обсягу напружень першого і другого роду, які відбиваються:

$$\sigma_{\text{ост}}^{\sin^2\psi} = \sigma_I + \sigma_{II}^{\text{оп}}. \quad (4)$$

Наведені в роботах [16] відмінності в рівні напружень по рентгенографічним даним і по прогину підкладки можна пояснити дією суми напружень, не тільки σ_I , вимірюваного по прогину. Деформація досягає свого максимального значення і має однаковий знак, при цьому обчислювані напруження будуть аномально високими.

У свою чергу, залишкові макронапруження, які виявляються в покриттях, можна представити як суму термічних напружень $\sigma_I^{\text{терм}}$, обумовлених відмінністю коефіцієнтів термічного розширення плівки і підкладки, і структурних $\sigma_I^{\text{стр}}$, обумовлених неоднорідною зміною питомого об'єму. Така зміна може відбуватися в наслідок кристалізації аморфної фази, атомного пінінга або відпалу структурних дефектів. Таким чином:

$$\sigma_{\text{ост}}^{\sin^2\psi} = \sigma_I^{\text{терм}} + \sigma_I^{\text{стр}} + \sigma_{II}^{\text{оп}}. \quad (5)$$

При оцінці залишкових напружень термічного походження в плівках TiN, осаджених на сталеві підкладки при температурі $\leq 500^\circ\text{C}$, отримані значення стискаючих напружень, які не перевищують 1 ГПа, що істотно нижче виміряних в даній роботі $\sigma_{\text{ост}}^{\sin^2\psi} = 3$ ГПа. Як наслідок, вирішальний внесок у величину виміряних залишкових напружень в покриттях вносять структурні напруження $\sigma_I^{\text{стр}}$, обумовлені структурними змінами.

Як видно з рис. 2-4, на відміну від класичного $\sin^2\psi$ -способу, спостерігається нелінійний характер $\sin^2\psi$ -графіків. Відхилення

від лінійної залежності, що зазначалося вище, помітно перевищує похибку вимірювань. Лінійна залежність спостерігається лише для зразка TiN товщиною 3,2 мкм (лінія 2 на рис. 2), що свідчить про однорідність напружень і складу по глибині інформативного шару. Як відомо, викривлення $\sin^2\psi$ -графіків може бути спричинене дією ряду причин: нахилом головних осей напружень до поверхні зразка, неоднорідністю по глибині плівки рівня напружень або складу, впливом текстурування зразка. Всебічний аналіз експериментальних результатів свідчить, що в даному випадку нелінійний характер $\sin^2\psi$ -графіків обумовлений, в першу чергу, неоднорідним по товщині напруженим станом.

Різний хід залежностей можливий, якщо вклад σ_I і $\sigma_{II}^{\text{оп}}$ в $\sigma_{\text{ост}}$ змінюється в залежності від товщини покриття, його структурного стану і ступеня досконалості текстури. Так, збільшення товщини покриття TiN від 1,9 до 3,2 мкм, супроводжується зменшенням кута розсіювання текстури на 25%, викликає підвищення сумарних $\sigma_{\text{ост}}$ і посилення опуклості кривих. При цьому, оцінена по розширенню дифракційних ліній з кратними індексами, щільність дислокацій в стінках збільшується від $9 \cdot 10^{10}$ до $25 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, а щільність хаотично розподілених дислокацій зменшується від $2,8 \cdot 10^{12}$ до $1,6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Це, мабуть, пов'язано з радіаційним віддалом дефектів структури, сформованої на початкових стадіях росту покриття. Накопичення в текстурованих плівках таких вторинних дефектів, як дислокаційні петлі впровадження малого діаметра, що створюють далеко діючі поля спотворень [16], повинно призводити до формування $\sigma_{II}^{\text{оп}}$.

Висновки

Отримані в даній роботі результати дослідження структури і напруженого стану дають підстави для побудови моделі формування іонно-плазмових конденсатів, враховуючи конкретні параметри осадження і непрямі дані. В основі моделі лежить припущення про те, що структура шарів, сформованих на початкових стадіях росту покриттів, еволюціонує в процесі осадження більш істотно, ніж в умовах термічного осадження.

Напруження, які утворюються в наслідок ущільнення (стиснення) і кристалізації (розтягування), врівноважуються між покриттям і підкладкою і є напруженнями першого роду σ_I . Після кристалізації спостерігається текс-

тура, оскільки процес зростання кристалографічно орієнтованих зерен є енергетично більш вигідним, ніж зростання високодисперсного полікристала з хаотичним орієнтуванням кристалітів. Кристалізація і утворення текстури в покриттях частково знімають залишкові макронапруження, але не повністю, так як верхні шари покриття безперервно ущільнюються в наслідок бомбардування. При товщині покриттів більш ніж 1,5-2,0 мкм внутрішні шари плівки відчувають радіаційно стимульований відпал.

Подальше зростання покриття може призводити до зміни внеску цих складових в загальний рівень залишкових напружень, що має виявлятися в зміні виду $\sin^2\psi$ -графіка і співвідношення між деформацією в площині плівки і по нормалі до неї.

Таким чином, розвиток структури плівок, субструктури зерен і їх переважного орієнтування, а також напруженого стану взаємопов'язані і визначаються конкретними технологічними параметрами нанесення покриття.

Література

1. Погадаев Л.И. Исследование плазменнонапыленных покрытий. Л.И. Погадаев – Проблемы машиностроения и надёжности машин. – 2003. – №3. – С. 29-31.
2. Тушинский Л.И. Теория и технология упрочнения металлических сплавов. Л.И. Тушинский. – Новосибирск: Наука, 1990. – 306 с.
3. Carter C.B., Williams D.B. Transmission Electron Microscopy: Diffraction, Imaging, and Spectrometry. Springer, IP, 2016.
4. M. Lee. X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications, CRC Press, Hardback, 2016.
5. Hlushkova D.B., Hrinchenko O.D., Kostina L.L., Cholodov A.P. The choice of material for strengthening of leading edges of working blades of steam turbines, Problems of Atomic Science and Tehnology, 2018, 113(1), p.181-188.
6. Шпак А.П., Соболев О.В., Куницкий Ю.А. Закономерности формирования фазово-структурного состояния конденсатов, полученных ионным. А.П. Шпак, О.В. Соболев, Ю.А. Куницкий. Успехи физики металлов. – 2008. – Т. 9, №3. – С. 357-370.
7. Кудинов В.В. Плазменные покрытия. В.В. Кудинов – М.: Наука, 2007. – 184 с.
8. Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Самойленко З.А., Самоорганизация структуры в материалах различной природы. А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, З.А. Самойленко – Киев: Академперіодика: 2002.
9. Крикун Д.С. Production and restoration of Heavy-Duty Machine bearing inserts by the ion-

plasma method. Сб. праць міжн. наук-практ. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених «Молодь та науково-технічний прогрес», Київ, 2013, с. 38-41.

10. ZuoJohn J.M., Spence C.H. Advanced Transmission Electron Microscopy. Springer, NY, 2017.
11. Миркин Л. И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов: Справочник. Л.И. Миркин – Москва: Машиностроение: 1999.
12. Goldstein J.I., Newbury D.E., Michael J.R., Ritchie N.W.M., J. Henry J. Scott, Joy D.C. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Springer, NY, 2017.
13. Kalinina N.E., Hlushkova D.B., Hrinchenko O.D., Nosova T.V., Reznikov A.A. Hardening of leading edges of turbine blades by electrospark alloying, Problems of Atomic Science and Tehnology, 2019, 120(2), p.151-154.
14. Su D. Advanced electron microscopy characterization of nanomaterials for catalysis, V. 2(2), 2017, P. 70-83.
15. Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.А. Кривоглаз. – Москва: Наука: 2000.
16. Hlushkova D.B., Ryzhkov Y.V., Kostina L.L., Demchenko S.V. Increase of wear resistance of the critical parts of hydraulic hammer by means of ion-plasma treatment, Problems of Atomic Science and Tehnology, 2018, 113(1), p.208-211.

Reference

1. Pogadaev L.I. (2003) Issledovanie plazmenno-napyleny'h pokry'tiy. [Study of plasma-sprayed coatings]. Problemy' mashinostroeniya i nade'jnosti mashin. 3. 29-31. [in Russian].
2. Tushinskiy L.I. (1990) Teoriya i tehnologiya uprochneniya metallicheskih splovov. [Theory and technology of strengthening metal alloys]. Novosibirsk. Nauka. P. 306.
3. Carter C.B., Williams D.B. Transmission Electron Microscopy: Diffraction, Imaging, and Spectrometry. Springer, IP, 2016.
4. M. Lee. X-Ray Diffraction for Materials Research: From Fundamentals to Applications, CRC Press, Hardback, 2016.
5. Hlushkova D.B., Hrinchenko O.D., Kostina L.L., Cholodov A.P. The choice of material for strengthening of leading edges of working blades of steam turbines, Problems of Atomic Science and Tehnology, 2018, 113(1), p.181-188.
6. Шпак А.П., Соболев О.В., Куницкий Ю.А. (2008) Zakonomernosti formirovaniya fazovo-strukturnogo sostoyaniya kondensatov, poluchenny'h ionny'm. [Self-organization of structure in materials of different nature] A.P. SHpak, O.V. Sobol', YU.A. Kunickiy. Uspehi fiziki metallov. T. 9, 3. 357-370.

7. Kudinov V.V. (2007) Plazmenny'e pokry'tiya. [Plasma coatings] V.V. Kudinov - M.: Nauka, p. 184. [in Russian].
8. Шпак А.Р., Куніцький Ю.А., (2002) Samoynenko З.А., Samoorganizaciya struktury' v materialah razlichnoy prirody'. [Self-organization of structure in materials of different nature] А.Р. Шпак, Ю.А. Куніцький, З.А. Самоєнко - Kiev: Akadempriodika. [in Russian].
9. Krikun D.S. (2013) Production and restoration of Heavy-Duty Machine bearing inserts by the ion-plasma method. Sb. prac' mi'jn. nauk-prakt. konf. studentiv, aspirantiv ta molodih vchenih «Molod' ta naukovu-tehni'chniy progres», Kii'v, 38-41.
10. ZuoJohn J.M., Spence C.H. Advanced Transmission Electron Microscopy. Springer, NY, 2017.
11. Mirkin L. I. (1999) Rentgenostrukturny'y kontrol' mashinostroitel'ny'h materialov. [X-ray structural control of engineering materials]. Spravochnik. L.I. Mirkin - Moskva: Mashinostroenie. [in Russian].
12. Goldstein J.I., Newbury D.E., Michael J.R., Ritchie N.W.M., J. Henry J. Scott, Joy D.C. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Springer, NY, 2017.
13. Kalinina N.E., Hlushkova D.B., Hrinchenko O.D., Nosova T.V., Reznikov A.A. Hardening of leading edges of turbine blades by electrospark alioing, Problems of Atomic Science and Tehnology, 2019, 120(2), 151-154.
14. Su D. Advanced electron microscopy characterization of nanomaterials for catalysis, V. 2 (2), 2017, 70-83.
15. Krivoglaz M. A. (2000) Teoriya rasseyaniya rentgenovskih luchey i: teplovy'h neytronov real'ny'mi kristallami. [Theory of X-ray and thermal neutron scattering by real crystals] M.A. Krivoglaz. - Moskva: Nauka. [in Russian].
16. Hlushkova D.B., Ryzhkov Y.V., Kostina L.L., Demchenko S.V. Increase of wear resistance of the critical parts of hydraulic hammer by means of ion-plasma treatment, Problems of Atomic Science and Tehnology, 2018, 113(1), 208-211.

Глушкова Діана Борисівна, д.т.н., проф., зав. кафедри технології металів та матеріалознавства, 057-707 37-29, diana.borisovna@gmail.com, Харківський національний автомобільно-дорожній університет, Україна.

Воронков Олександр Іванович, д.т.н., професор кафедри двигунів внутрішнього згорання, 067-295-90-96, dralex@gmail.com.

Харківський національний автомобільно-дорожній університет, Україна.

Калініна Наталія Євграфівна, д.т.н., професор кафедри технології матеріалів, тел. 095-550-28-00, kalinina.dnu@gmail.com

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, пр. Гагаріна, 72, м. Дніпро, 49010, Україна.

Калінін Василь Тимофійович, д.т.н., професор кафедри ливарного виробництва, тел. 095-550-28-00, vt.kalinin@gmail.com

Національна металургічна академія України, пр. Гагаріна, 4, м. Дніпро, 49600, Україна.

Демченко Сергій Володимирович, асистент кафедри технології металів і матеріалознавства, тел. 067-577-98-70, dsvprochta@gmail.com

Харківський національний автомобільно-дорожній університет, Україна.

Степанок Андрій Іванович, асистент, кафедра технології металів та матеріалознавства, тел. +38 097-525-85-13, dioxid26@meta.ua, Харківський національний автомобільно-дорожній університет, Україна.

Study of the structure and phase composition of ion-plasma coatings

Summary: The method of applying plasma coatings by the vacuum arc method is widespread in the practice of enterprises in order to increase the reliability and durability, as well as to restore machine parts and structures. The considered method is distinguished by good adhesion of the applied material to the substrate, high speed of coating deposition. Plasma coatings are characterized by the occurrence of significant residual stresses, the magnitude and sign of which depend on the technological parameters of coating deposition. At present, there are no fundamental studies of the stress state for plasma coatings of complex composition, which makes it difficult to obtain coatings with a given structure and properties. To solve this problem by X-ray diffraction analysis, the phase composition, texture and stress state in coatings based on Ti-N, Cr-N, Ti-Cr-N systems obtained by plasma deposition were studied, the thickness of which varied depending on the deposition time (5- 15 minutes). When identifying the structure, surveys were carried out in a certain range of angles. The revealed phases (TiN, Cr₂N) exhibit texture and significant compressive stresses reaching ~ 3 GPa. The factors influencing the level of residual stresses are discussed, and a model of the formation of a stressed state in titanium and chromium nitride coatings is proposed. It was found that the development of the structure of the films, the substructure of grains and their preferential orientation, as well as the stress state, are interrelated and determined by the specific technological parameters of coating.

Key words: titanium nitrides, chromium nitrides, X-ray diffractometry, coatings, residual stresses, texture, phases. composition.

Hlushkova Diana, Doct. Sc., Chef of Department of Technology of Metals and Materials Science, tel: 057-707-37-29, diana@khadi.kharkov.ua, Kharkiv National Automobile and Highway University, 25, Yaroslava Mudrogo str., Kharkiv, 61002, Ukraine.

Voronkov Alexander, Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Internal Combustion Engines, 067-295-90-96, dralex@gmail.com, Kharkiv National Automobile and Highway University, 25, Yaroslava Mudrogo str., Kharkiv, 61002, Ukraine.

Kalinina Natalia, Doct. Sc., Department of Production Technology, tel: 095-550-28-00, kalinina.dnu@gmail.com, O. Honchar Dnipro National University, 72 Gagarina Ave., 49010, Dnipro, Ukraine.

Kalinin Vasily, Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department foundry, 095-550-28-00, vt.kalinin@gmail.com, National Metallurgical Academy of Ukraine, Gagarin Avenue, 49600, Dnipro, 49600, Ukraine.

Demchenko Sergey, Assistant of the Department of Metals Technology and Materials Science, tel. 067-577-98-70, dsvpochta@gmail.com, Kharkiv National Automobile and Highway University, 25, Yaroslava Mudrogo str., Kharkiv, 61002, Ukraine.

Stepaniuk Anrey. – Assistant, Department of Metal Technology and Materials Science, tel.: +38 097-525-85-13, dioxid26@meta.ua, Kharkiv National Automobile and Highway University, 25, Yaroslava Mudrogo str., Kharkiv, 61002, Ukraine.

Исследование структуры и фазового состава ионно-плазменных покрытий

Аннотация. Методом структурного анализа исследованы фазовый состав, текстура и напряженное состояние в покрытиях на основе систем Ti-N, Cr-N, Ti-Cr-N, полученных методом плазменного осаждения. В выявленных фазах (TiN, Cr₂N) обнаружена текстура и значительные сжимающие напряжения, достигающие ~ 3 ГПа. Проанализированы факторы, влияющие на уровень остаточных напря-

жений, предложена модель формирования напряженного состояния в покрытиях нитрида титана и хрома.

Глушкова Диана Борисовна, д.т.н., заведующий кафедры технологии металлов и материаловедения, тел. 097-481-15-93, diana@khadi.kharkov.ua/ Харьковський національний автомобільно-дорожній університет, ул. Ярослава Мудрого 25, м. Харків, 61002, Україна.

Воронков Александр Иванович, д.т.н., профессор кафедры двигателей внутреннего сгорания, 067-295-90-96, dralex@gmail.com.

Харьковский национальный автомобильно-дорожний университет, ул. Ярослава Мудрого 25, м. Харків, 61002, Україна.

Калинина Наталья Евграфовна, д.т.н., профессор кафедры технологии материалов, тел. 095-550-28-00, kalinina.dnu@gmail.com Дніпровський національний університет імені Олесь Гончара, пр. Гагарина, 72, г. Дніпр, 49010, Україна.

Калинин Василий Тимофеевич, д.т.н., профессор кафедры литейного производства, тел. 095-550-28-00, vt.kalinin@gmail.com

Национальная металлургическая академия Украины, пр. Гагарина, 4, г. Дніпр, 49600, Україна.

Демченко Сергей Владимирович, ассистент кафедры технологии металлов и материаловедения, тел. 067-577-98-70, dsvpochta@gmail.com.

Харьковский национальный автомобильно-дорожний университет, ул. Ярослава Мудрого 25, м. Харків, 61002, Україна.

Степанюк Андрей Иванович, ассистент кафедры технологии металлов и материаловедения, 097-525-85-13, dioxid26@meta.ua

Харьковский национальный автомобильно-дорожний университет, ул. Ярослава Мудрого 25, м. Харків, 61002, Україна.