

В.І. Перекрестов, Ю.О. Космінська, Ю.В. Ганніч, Г.С. Корнющенко

Закономірності структуроутворення та фізичні властивості багатшарових композитів на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al та C

Сумський державний університет, м. Суми, Україна, v.perekrestov@phe.sumdu.edu.ua

Запропонована нова технологія отримання багатшарових композитів на внутрішній поверхні труби шляхом іонного розпилення стрижня, складеного з різних металів та графіту. Установлено, що за умови градієнтної зміни елементного складу композиту у напрямку Cr→W→Mo→Ta→Hf→Ti→C→Ti/Al→C відбувається перехід від карбіду суміші металів з середніми розмірами зерен декілька одиниць нанометрів до TiC із розмірами зерен ~ 8 - 15 нм. З'ясовано, що підвищення мікротвердості до ~ 26 ГПа визначається додатковим розігрівом поверхні нарощування тепловим випромінюванням розігрітого іонами стрижня та елементним складом прошарків композиту.

Ключові слова: багатокомпонентні покриття, композит, вуглець, карбід, елементний склад, фазовий склад.

Подано до редакції 21.04.2020; прийнято до друку 15.06.2020.

Вступ

За умови дії комплексу несприятливих факторів на захисні покриття їх функціональні можливості повинні забезпечуватися відповідними фізичними властивостями. До останніх необхідно віднести комплекс таких характеристик покриттів як адгезія, мікротвердість, жаростійкість, тріщиностійкість, корозійна стійкість, трибологічна стійкість, стійкість до радіаційного випромінювання і т. ін. Моношари простих карбідів та нітридів перехідних металів не завжди забезпечують комплекс зазначених характеристик. Із цих причин сучасна тенденція розвитку технологій із використанням іонно-плазмових методів все більше базується на формуванні багатшарових і водночас багатокомпонентних композитів [1-5]. Ефективність їх використання пояснюється можливостями різних прошарків композиту забезпечувати високу адгезію в поєднанні з високими антифрикційними характеристиками при збереженні на належному рівні мікротвердості, міцності покриттів та стійкості до різноманітних зовнішніх впливів. Водночас для

уникнення сколів та розтріскування покриттів важливо забезпечити в них зниження та делокалізацію внутрішніх механічних напружень.

Розглянемо спочатку існуючі підходи отримання багатокомпонентних покриттів. У роботах [6-8] шляхом традиційного магнетронного розпилення складеної мішені Ta/W (1:1), стопленої мішені Ti/Cr (1:1) та окремо мішені з Nb та C були отримані одношарові багатокомпонентні покриття (CrNbTaTiW)C. Водночас структурні дослідження отриманих покриттів вказують на можливість підвищення їх функціональних характеристик за рахунок сегрегації складових металів та відповідної кластеризації [6], а підвищення температури конденсації до 600 °C та концентрацій Ta і W визначає підвищення твердості покриттів до 36 ГПа [7]. Також традиційним магнетронним розпиленням мішеней, складених з Ti, Zr, Nb, Hf і Ta, в суміші газів Ar + N₂ або Ar + CH₄ відповідно були отримані багатоелементні покриття (TiZrNbHfTa)N та (TiZrNbHfTa)C [9, 10]. Порівняльний аналіз отриманих в [9,10] карбіду і нітриду суміші металів укаже на приблизно однакову їх мікротвердість (34 ГПа для нітриду і 31 ГПа для карбіду). Разом з

тим коефіцієнт тертя в нітридних покриттях приблизно в шість разів перевищує відповідний параметр у карбідних покриттях, що вказує на перевагу останніх.

Як показано у [11], шляхом магнетронного розпилення мультикомпонентного ступу TiZrHfVNbTa в атмосфері Ar + C₂H₂ навіть при відносно низьких температурах підкладки (~ 260–280 °С) можна отримати високоентропійні карбідні покриття з мікротвердістю 43 - 49 ГПа. Слід зазначити, що твердість таких покриттів перевищує твердість монокарбідів металів, що входять до складу ступу, а коефіцієнт тертя має відносно малі значення 0,14 - 0,16 [11]. Також зауважимо, що такі багатокомпонентні покриття, як (TiHfZrVNb)N, (Ti,Zr)_{0,54}Al_{0,46}N і (TiZrHfVNbTa)N можуть бути використанні як матеріали, стійкі до дії високоенергетичних електронів та іонів [12 - 14], що відкриває перспективу їх використання як радіаційно стійких матеріалів.

Наступним кроком до подальшого розширення функціональних можливостей покриттів є їх формування на основі багатокомпонентних і водночас багат шарових композитів. Отримання таких досить складних за будовою покриттів на сьогодні значною мірою обмежується відсутністю відповідних спеціалізованих технологій. У деяких випадках для отримання багат шарових нітридних композитів TiN/TiAlN, (TiZrNbHf)N/MoN і (TiN-Cu)/(AlNbTiMoVCr)N використовуються два плазово-дугові розпилювачі стоплених з різних компонентів мішеней за присутності азоту [2-5]. Слід зазначити, що така технологія дозволяє формувати покриття тільки на основі двох типів прошарків. Водночас установлено [2-5], що функціональні можливості сформованих за цих умов композитів мають переваги перед покриттями на основі нітридів окремих металів композиту або одношарових покриттів за участі елементного складу одного із прошарків композиту.

Таким чином, можна стверджувати, що отримання багатокомпонентних і водночас багат шарових покриттів та розробка для цього відповідної технології має значну перспективу практичного використання. При цьому високі функціональні характеристики можна отримати за умови використання таких складових компонентів покриттів як W, Hf, Ti, Ta, Mo, Cr, а також вуглецю. Крім того, для підвищення жаростійкості бажано використовувати Al як додатковий компонент покриття [15]. Слід також зауважити, що на сьогодні не вирішена проблема нанесення композитних покриттів на внутрішню поверхню труб відносно малого діаметру. Маючи на увазі зазначене вище, основною метою даної роботи є розробка технології нанесення багатокомпонентних і водночас багат шарових градієнтних покриттів зі зміною елементного складу в напрямку Cr→W→Mo→Ta→Hf→Ti→C→Ti/Al→C на внутрішню поверхню труб відносно малого діаметру.

I. Методика проведення експерименту

Для отримання композиту на основі зазначених вище металів був використаний розроблений авторами розпилювач стрижнів, що розміщений у металевій трубі внутрішнім діаметром 39 мм співвісно неї і складений із шайб різних металів, ступу ВТ6 та графіту (рис. 1а). Робота розпилювача базується на дії іонів аргону на поверхню стрижня, який має довжину 115 мм і діаметр 11 мм. Ефективне розпилення стрижня базується на ефекті порожнистого катоду та на магнетронному ефекті [16, 17]. Як показали пірометричні дослідження, за умови використаної у роботі потужності розряду ~ 380 Вт розпилювача стрижнів, під дією іонів відбувається розігрів частин стрижня до температур ~ 540 - 680 °С (див. рис. 1б). Виходячи з цього, використання шайб з чистого Al унеможливується його низькою температурою плавлення. Із цих причин як складова стрижня була використана шайба більш тугоплавкого ступу ВТ6, що містить в своєму складі алюміній.

Усі експерименти з нанесення покриттів на підкладки з натрій-кальцієвого скла, свіжих відколів монокристалів KCl та сталі P6M5K5 були проведені з використанням аргону як робочого газу, глибоко очищеного за методикою [18]. Тиск робочого газу складав 5 Па, а парціальний тиск усіх залишкових хімічно активних газів складав $8 \cdot 10^{-8}$ Па [18].

У першій серії експериментів були отримані конденсати на відколах монокристалів KCl для досліджень у просвітлювальному електронному мікроскопі (ПЕМ). У цьому разі розміщення труби з підкладками відносно стрижня відповідало схематичному зображенню, поданому на рис. 1а. За умов незмінності такого взаємного розміщення на

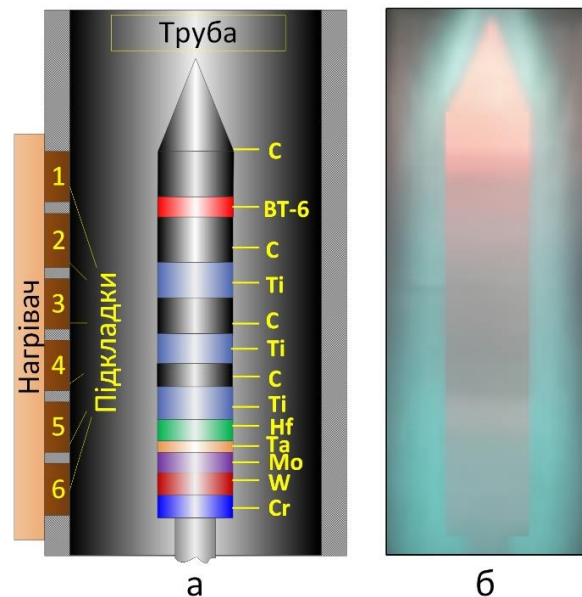


Рис. 1. Схематичне зображення розпилювального стрижня, складеного з різних металів, ступу ВТ6 та графіту (а) та фотографія стрижня під час його розпилення (б).

підкладках формувалися плівки з елементним складом, що корелює з розподілом елементного складу в стрижні. За температури підкладок 280 - 320 °С та часу осадження 80 с були отримані плівки товщиною ~ 50 - 90 нм.

У другій серії експериментів були отримані конденсати на підкладках із натрій-кальцієвого скла для рентгенофазового аналізу за допомогою приладу ДРОН 4 та EDX- досліджень елементного складу з використанням растрового електронного мікроскопу (РЕМ) Inspect S50-B. Для реалізації цієї серії експериментів спочатку верхній край підкладки #1 разом з трубою розміщувався на рівні нижньої поверхні шайби з Cr (див. рис. 1). У подальшому підкладки розігрівалися до температури ~ 320 °С, включався розпилювач, а труба разом з підкладками протягом 30 хв переміщувалася до положення, яке схематично зображено на рис. 1а. Після цього протягом 3 годин проводилося нанесення покриття на підкладки без переміщення труби відносно стрижня. Як і в попередній серії експериментів, сформовані на різних підкладках покриття мали різний елементний склад, але значно більшу товщину (~ 3,8 мкм). Також слід зазначити, що протягом перших 45 хв температура підкладок за рахунок

теплого випромінювання з боку розігрітого стрижня підвищувалася до 480 - 520 °С.

У третій серії експериментів покриття формувалися на відполірованих підкладках із сталі Р6М5К5 або натрій-кальцієвого скла. Як і в попередньому разі, спочатку верхній край підкладки #1 разом з трубою розміщувався на рівні нижньої поверхні шайби із Cr (див. рис. 1). Потім підкладки розігрівалися до температури ~ 320 °С, включався розпилювач і труба разом з підкладками протягом 3,5 годин поступово переміщувалася до положення, яке схематично зображено на рис. 1а. На відміну від попередніх експериментів, на підкладці #1 формувалася багатошаровий композит, до якого входять прошарки з градієнтною зміною хімічних елементів усіх складових стрижня. При цьому при переході від підкладки #6 до підкладки #1 товщина конденсату збільшується від 300 нм до ~ 3,9 мкм, що за суттю відображає різні етапи росту покриття, яке в остаточному виді сформоване на підкладці #1. Слід зазначити, що водночас із переміщенням температура підкладки #1 за рахунок теплового випромінювання стрижня та дії плазми підвищується приблизно до 520 °С.

Для визначення мікротвердості за Вікерсом за

Таблиця 1

Елементний склад покриттів відповідно до їх EDX-спектрів. Номера спектрів співпадають із номерами підкладок. Спектри 1-6 відповідають покриттям, одержаним під час другої серії експериментів. Спектр 7 відповідає покриттю, що отримане на підкладці #1 зі скла в третій серії експериментів.

Елемент	Спектр 1		Спектр 2		Спектр 3		Спектр 4	
	Ваг. %	Атом. %	Ваг. %	Атом. %	Ваг. %	Атом. %	Ваг. %	Атом. %
C	18,91	52,19	19,95	55,14	16,96	51,82	9,07	36,19
Al	1,68	2,07	1,25	1,54	0,62	0,85	-	-
Ti	60,85	42,12	55,97	38,78	52,50	40,23	50,54	50,55
Cr	0,50	0,32	0,75	0,48	1,30	0,92	2,48	2,29
Mo	-	-	-	-	2,00	0,77	3,76	1,88
Hf	4,22	0,78	11,03	2,05	15,92	3,27	23,91	6,42
Ta	8,80	1,61	5,65	1,04	5,16	1,05	4,06	1,08
W	5,04	0,91	5,39	0,97	5,53	1,10	6,16	1,61
Всього	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Елемент	Спектр 5		Спектр 6		Спектр 7			
	Ваг. %	Атом. %	Ваг. %	Атом. %	Ваг. %	Атом. %		
C	8,56	35,69	8,02	34,88	11,41	42,21		
Al	-	-	-	-	0,62	0,74		
Ti	44,79	46,85	37,24	40,63	45,52	43,03		
Cr	3,84	3,70	6,66	6,69	4,69	4,09		
Mo	7,43	3,88	14,85	8,09	7,02	3,41		
Hf	28,85	8,10	31,27	9,16	19,49	4,95		
Ta	1,48	0,41	-	-	6,55	1,04		
W	5,06	1,38	1,97	0,56	4,70	1,16		
Всього	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00		

допомогою приладу МПТ-3 були використані покриття другої і третьої серії експериментів із товщиною, яка перевищує 3,2 мкм. При цьому нормальне навантаження на індентор становило 0,196 Н, а похибка вимірювання не перевищувала 5 %.

II. Результати дослідження покриттів та їх обговорення

2.1 Елементний склад покриттів.

Під час дослідження елементного складу покриттів, що були отримані в другій серії експериментів, енергія електронів складала величину 10 кеВ. У табл. 1 подані числові дані щодо кількісного елементного складу покриттів відповідно до їх EDX-спектрів та номерів підкладок (див. рис. 1а). Використовуючи ці дані, були побудовані залежності елементного складу від номера підкладок (див. рис. 2). При цьому незначна концентрація Та на графіках рис. 2 не відображена. Дослідження елементного складу дозволяють говорити про те, що основу покриттів складають вуглець і титан. За збільшення номера підкладки згідно з розподілом хімічних елементів у стрижні відбувається підвищення таких складових як Сг, Мо і Нф. Особливе значення має підвищення концентрація Сг у покриттях, що сконденсовані на підкладці #6. Так, прошарок Сг, що безпосередньо контактує з підкладкою, дозволяє суттєво підвищити адгезію покриттів [19-21].

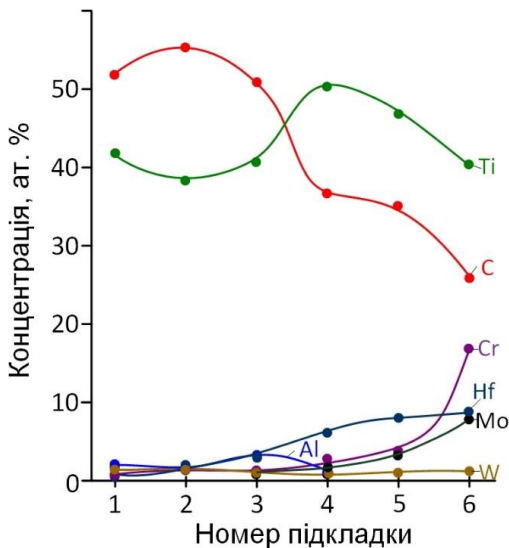


Рис. 2. Залежності концентрації хімічних елементів у покриттях від номера підкладки (згідно з рис. 1а) для другої серії експериментів.

У табл. 1 поданий також елементний склад покриттів, отриманих у третій серії експериментів на скляній підкладці #1 (спектр 7). За суттю такі покриття є кінцевим результатом представленої в роботі технології з нанесення багатошарових композитів із градієнтною зміною хімічних елементів у напрямку Сг→W→Mo→Та→Нф→Ті→С→Ті/Al→С (див. рис. 1а). Як і у попередніх випадках,

основу покриттів складають Ті і С, що є передумовою формування відповідного карбіду.

2.2. Фазовий склад та мікроструктура покриттів.

На рис. 3 подані рентгенівські дифрактограми від покриттів другої серії експериментів із номерами рентгенівських спектрів, що відповідають номерам підкладок. Як і очікувалося, згідно з елементним складом (див. табл. 1) на підкладках #1, #2 і #3 формуються покриття на основі ТіС, що мають ГЦК ґратку просторової групи Fm3m, з періодами відповідно 0,4350 нм, 0,4344 нм і 0,4333 нм. Слід відзначити, що розраховані параметри ґраток дещо перевищують табличні дані ТіС (0,4327 нм), що можна пояснити заміщенням у вузлах решітки Ті такими більш важкими атомами, як Сг, W, Мо, Та і Нф. При переході до покриттів, що сконденсовані на підкладках #4, #5 і #6 відбувається суттєве зменшення інтенсивності та розширення дифракційних максимумів, що свідчить про процес структурного розупорядкування.

Поступове розмиття дифракційних максимумів при переході від підкладки #4 до підкладки #6 є наслідком градієнтного збільшення концентрацій Сг, Мо і Нф (див. рис. 2), що супроводжується переходом до карбіду суміші металів.

Фазовий склад покриття, отриманого в третій серії експериментів на скляній підкладці #1, також базується на ГЦК ґратці з близькими до ТіС параметрами (0,4341 нм) (див. рис. 4). Слід також зазначити, що конденсація на скляні підкладки #1, #2, #3 другої серії експериментів, а також на підкладку #1 третьої серії експериментів супроводжується текстурою росту, що визначається паралельністю площини (111) ТіС площині підкладки. Така текстура росту визначається тим, що площина (111) в ГЦК ґратці має найвищу щільність упаковки атомами і, відповідно до цього, за умови дії на поверхню плазми та відносно високих температур атоми на цій площині мають найбільшу енергію зв'язку [22].

Результати ПЕМ досліджень першої серії експериментів подані на рис. 5. Водночас електроннографічні дослідження майже повністю співпадають із рентгенофазовими дослідженнями. Так, у плівках, що сконденсовані на підкладках #1, #2 і #3, спостерігається формування ГЦК фази з періодом ґратки ~0,43 нм. Поряд із цим, текстура зародження конденсатів, за якої (002) ТіС паралельна (002) КСІ (див. рис. 5), є наслідком орієнтуючої дії підкладки, що відрізняється від текстури зародження та росту на підкладках із скла в другій серії експериментів. При формуванні конденсатів на підкладках #4, #5 і #6 (див. рис. 5) відбувається зниження інтенсивності дифракційних максимумів та їх розмиття, що також добре корелює з рентгенофазовими дослідженнями (див. рис. 3). Такий процес структурного розупорядкування згідно із зображеннями мікроструктури на рис. 5 також підтверджується зменшенням середніх розмірів кристалічних зерен приблизно від 10 нм (для конденсатів на підкладці #1) до декількох нм (на підкладці #6).

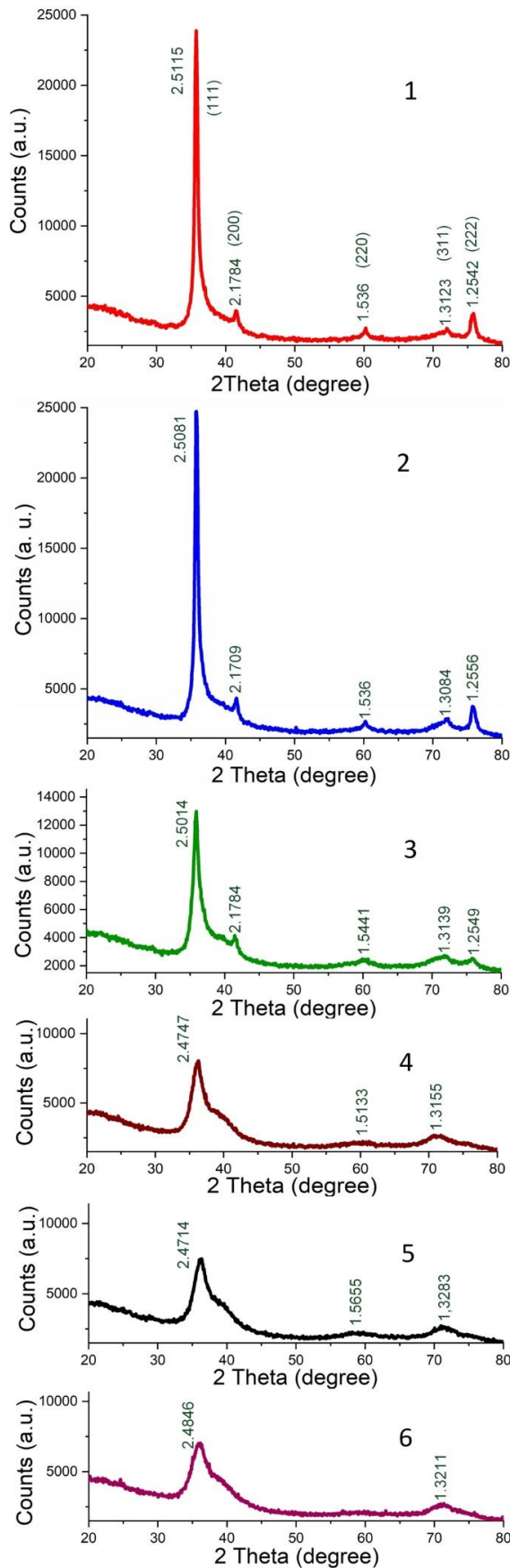


Рис. 3. Рентгенівські дифрактограми від покриттів, що сконденсовані на скляні підкладки. Номера рентгенограм співпадають з номерами підкладок (згідно з рис. 1а).

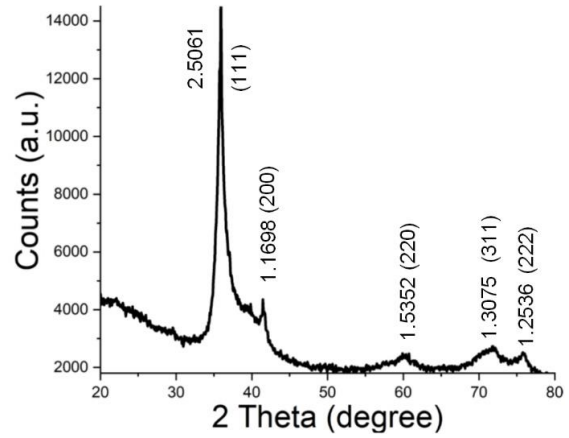


Рис. 4. Рентгенівська дифрактограма від покриття, сконденсованого на підкладку #1 в третій серії експериментів.

На рис. 6 подані зображення поверхні покриттів, що отримані за допомогою РЕМ з використанням вторинних електронів. За умови максимальних концентрацій С та Ті в покриттях спостерігається більш розвинений рельєф поверхні, що є наслідком росту більших за розмірами кристалів. Разом із тим, при переході від покриттів на підкладці #1 до покриттів на підкладці #3 за майже незмінної концентрації С і Ті (див. рис. 6) відбувається перехід до поверхні з менш вираженим рельєфом. Виходячи з зазначеного, можна зробити висновок про вплив на процес структуроутворення поверхні не тільки концентрацій С і Ті. Так, у цьому разі необхідно приймати до уваги більш високу температуру верхньої частини стрижня (див. рис. 1б), що є передумовою більш сильного розігріву підкладки #1 до температури 520 °С. Водночас при переході від підкладки #4 до підкладки #6 спостерігається перехід до дзеркальної ростової поверхні, що є наслідком підвищення концентрацій Сг, Нf і Мо (див. рис. 2) і деякою мірою зниження температури підкладок до 480 °С.

2.3. Механічні властивості покриттів.

Спочатку відзначимо, що під час конденсації у другій серії експериментів на підкладку #1 з натрій-кальцієвого скла спричиняла в окремих випадках відрив фрагментів покриття від підкладок разом із елементами скла, що, з одного боку, говорить про високу адгезію прошарку, збагаченого Сг, а, з іншого боку - про значні механічні напруження поблизу границі системи покриття-підкладка. Виникнення механічних напружень визначається тим, що температурні коефіцієнти розширення (ТКР) в інтервалі температур 25 - 300 °С для натрій-кальцієвого скла, хрому і ТiС відповідно складають величини $9,2 \cdot 10^{-6}$, $9,2 \cdot 10^{-6}$ і $7,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [23, 24]. У цьому разі в процесі охолодження після високотемпературної конденсації шар ТiС зменшує свої лінійні розміри значно меншою мірою, ніж скло, що і є передумовою для виникнення значних стискаючих напружень. Оскільки ТКР скла й Сг однакові, напруження безпосередньо на границі контакту поверхні скла з прошарком, збагаченим Сг, проявляє себе меншою мірою, тобто виключно через

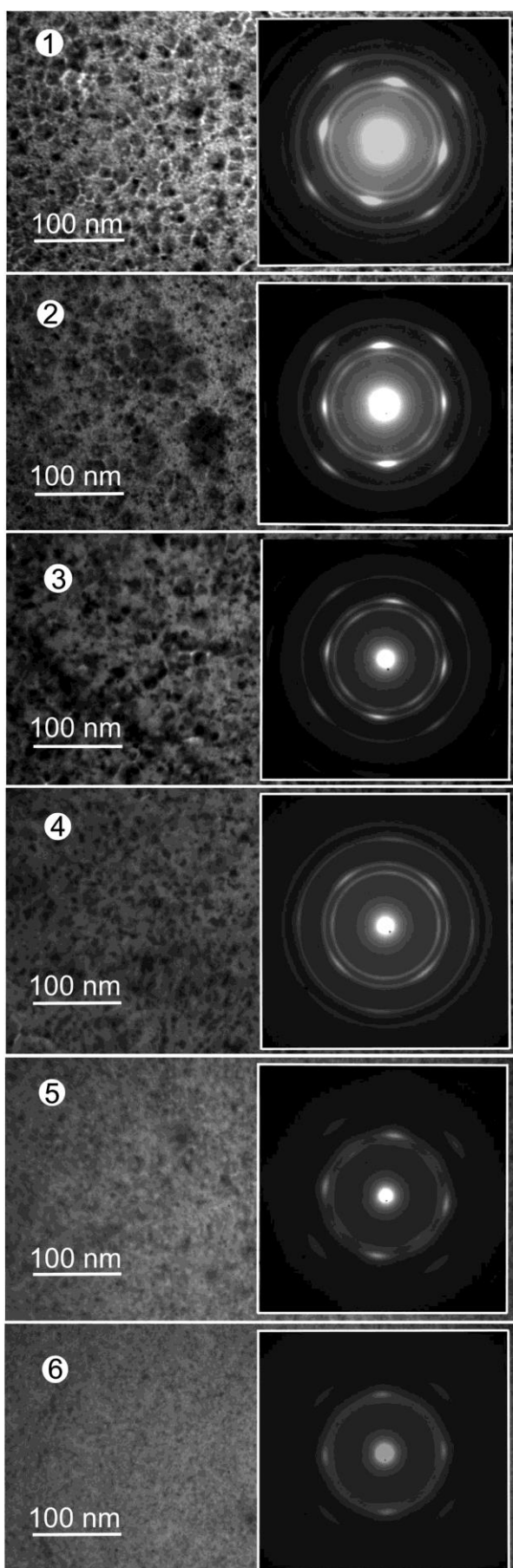


Рис. 5. ПЕМ-зображення мікроструктур та відповідних електронограм. Номери мікроструктур співпадають з номерами підкладок (згідно з рис. 1а).

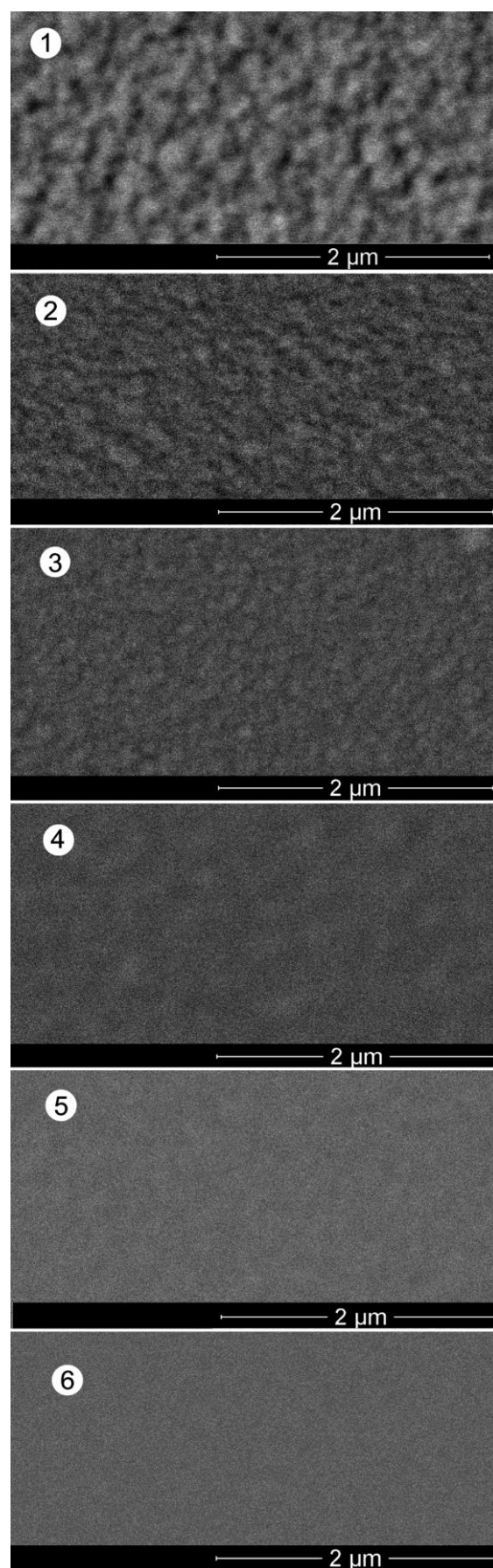


Рис. 6. РЕМ-зображення морфології поверхонь покриттів. Номера зображень співпадають з номерами підкладок (згідно з рис. 1а).

дію з боку прошарку TiC. Слід зазначити, що відлущування покриттів на скляних підкладках #2-6 майже не спостерігалось, що пояснюється більш низькою температурою конденсації, а також делокалізацією напружень за рахунок зниження мікротвердості покриттів та переходу до карбіду суміші металів. Водночас відлущування покриттів в третій серії експериментів від підкладки із сталі Р6М5К5 не спостерігалось. Така відмінність частково пояснюється тим, що ТКР для сталі Р6М5К5 складає величину $10,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [25], що не призводить до появи стискаючих напружень і більшою мірою співпадає з ТКР TiC.

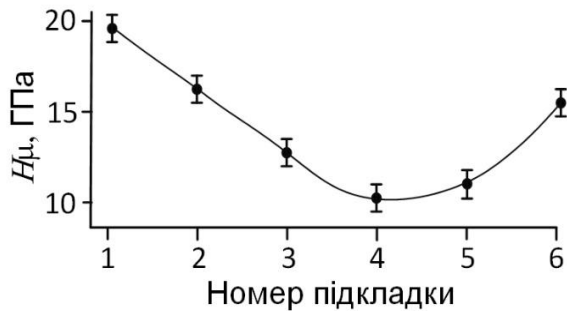


Рис. 7. Залежність мікротвердості покриттів від номера їх підкладки (згідно з рис. 1а).

На рис. 7 подана залежність мікротвердості H_{μ} покриттів другої серії експериментів від номера підкладки із скла. Із цієї залежності мікротвердості можна зробити висновок про значний вплив елементного складу покриттів на її величину. Так, мікротвердість підвищується в разі переходу до карбіду суміші металів, тобто для підкладки #6. Із іншого боку, більш значне підвищення мікротвердості спостерігається в покриттях на підкладках #1 і #2, що можна пояснити переходом до TiC і підвищенням температури конденсації за рахунок додаткового розігріву ростової поверхні тепловим випромінюванням більш розігрітої частини стрижня. При цьому максимальне значення мікротвердості (~ 24 - 26 ГПа) було отримано на підкладці #1 із сталі Р6М5К5 в третій серії експериментів.

Висновки

У роботі запропонована нова технологія отримання багаточарових покриттів на внутрішній поверхні труби з градієнтною зміною елементного складу від поверхні підкладки до поверхні покриття у напрямку $\text{Cr} \rightarrow \text{W} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{Ta} \rightarrow \text{Hf} \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{Ti/Al} \rightarrow \text{C}$. При цьому встановлено:

1. За умови зазначеної вище градієнтної зміни елементного складу покриттів з товщиною безпосередньо на контакті підкладок з прошарком, збагаченим Cr, створюються передумови для реалізації високої адгезії.

2. На основі просвітлювальної та растрової електронної мікроскопії, рентгенофазового аналізу та EDX-аналізу елементного складу встановлено, що за умови градієнтної зміни елементного складу покриттів у напрямку $\text{Cr} \rightarrow \text{W} \rightarrow \text{Mo} \rightarrow \text{Ta} \rightarrow \text{Hf} \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{Ti/Al} \rightarrow \text{C}$ відбувається перехід від карбіду суміші металів з середніми розмірами зерен декілька нанометрів до TiC з розмірами зерен ~ 8-15 нм. Одночасно із зазначеними структурними змінами відбувається збільшення шорсткості поверхні покриттів.

3. Підвищення мікротвердості покриттів, отриманих у другій серії експериментів, визначається формуванням карбіду суміші таких металів, як Ti, Cr, Hf і Mo (до ~ 16 ГПа) або підвищенням температури поверхні нарощування TiC за рахунок теплового випромінювання розігрітого стрижня (до ~ 19 ГПа). При цьому найбільш високі значення мікротвердості (~ 26 ГПа) були отримані на підкладках із сталі Р6М5К5 на основі багатоконпонентного і водночас багаточарового композита із зазначеною вище градієнтною зміною елементного складу.

Робота виконана в рамках проекту «Закономірності структуроутворення покриттів високоентропійних багатоелементних систем на внутрішніх поверхнях труб малих діаметрів» № 0118U003573 за фінансової підтримки Державним бюджетом України.

Перекрестов В.І. – професор, д.т.н., головний науковий співробітник;
Космінська Ю.О. – д.ф.-м.н., доцент;
Ганніч Ю.В. – студент;
Корнющенко Г.С. – к.ф.-м.н., доцент.

- [1] M.K. Samani, X.Z. Ding, N. Khosravian, B. Amin-Ahmadi, Yang Yi, G. Chen, E.C. Neyts, A. Bogaerts, V.K. Tay, Thin Solid Films 578, 133 (2015).
- [2] Д.А. Колесников, У.С. Немченко, В.М. Береснев, О.В. Соболев, В. А. Новиков, С.В. Литовченко, В.А. Столбовой, И.Ю. Гончаров, П.В. Турбин, Л.В. Маликов, Журнал нано- та електронної фізики 8(3), 03045-1 (2016).
- [3] В.М. Береснев, О.В. Соболев, С.В. Литовченко, У.С. Немченко, В.А. Столбовой, Д.А. Колесников, А.А. Мейлехов, А.А. Постельник, П.В. Турбин, Л.В. Маликов, Журнал нано- та електронної фізики 8(2), 02057-1 (2016).
- [4] У.С. Немченко, В.М. Береснев, О.В. Соболев, С.В. Литовченко, В.А. Столбовой, Вопросы атомной науки и техники 1(101), 112 (2016).
- [5] В.М. Береснев, М.Ю. Копейкина, С.А. Клименко, Вопросы атомной науки и техники 1(17), 152 (2008).
- [6] D. Shinde, S. Fritze, M. Thuvander, P. Malinovskis, L. Riekehr, U. Jansson, K. Stiller, Microscopy and Microanalysis 25(2), 1 (2019).

- [7] P. Malinovskis, S. Fritze, L. Riekehr, J. Cedervall, D. Rehnlund, L. Nyholm, E. Lewin, U. Jansson, *Materials & Design* 149, 51 (2018).
- [8] S. Fritze, P. Malinovskis, L. Riekehr, L. von Fieandt, E. Lewin, U. Jansson, *Scientific Reports* 8, 14508 (2018).
- [9] V. Braic, A. Vladescu, M. Balaceanu, C.R. Luculescu, M. Braic, *Surface and Coatings Technology* 211, 117 (2012).
- [10] V. Braic, M. Balaceanu, M. Braic, A. Vladescu, S. Panseri, A. Russo, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 10, 197 (2012).
- [11] V.F. Gorban, A.A. Andreyev, G.N. Kartmazov, A.M. Chikryzhov, M.V. Karpets, A.V. Dolomanov, A.A. Ostroverkh, E.V. Kantsyr, *Journal of Superhard Materials* 39, 166 (2017).
- [12] V.V. Uglov, G. Abadias, A.Y. Rovbut, S.V. Zlotski, I.A. Saladukhin, V.A. Skuratov, S. Petrovich, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 354, 269 (2015).
- [13] F.F. Komarov, A.D. Pogrebnyak, S.V. Konstantinov, *Technical Physics* 60(10), 1519 (2015).
- [14] A.D. Pogrebnyak, I.V. Yakushchenko, O.V. Bondar, O.V. Sobol', V.M. Beresnev, K. Oyoshi, Y. Takeda, *Technical Physics Letters* 41(11), 1054 (2015).
- [15] Е.Н. Кабулов, *Авиационные материалы и технологии* 1(34), 3 (2015).
- [16] Ю.О. Космінська, В.І. Перекрестов, Г.С. Корнющенко, *Металофізика і новітні технології* 41(6), 733 (2019).
- [17] В.І. Перекрестов, С.Н. Кравченко, Ю.А. Косминская, И.Н. Кононенко, *Металлофизика и новейшие технологии* 33(2), 203 (2011).
- [18] В.І. Перекрестов, С.Н. Кравченко, *Приборы и техника экспериментов* 3, 123 (2002).
- [19] W.Q. Qiu, Z.W. Liu, L.X. He, D.C. Zeng, Y.-W. Mai, *Materials Letters* 81, 155 (2012).
- [20] K.-D. Bouzakis, S. Makrimalakis, G. Katirtzoglou, G. Skordaris, S. Gerardis, E. Bouzakis, W. Koelker, *Surface and Coatings Technology* 205(5), 1564 (2010).
- [21] D. Li, S. Guruvanket, S. Hassani, V. Bousser, M. Azzi, J. A. Szpunar, J.E. Klemberg-Sapieha, *Thin Solid Films* 519(10), 3128 (2011).
- [22] V.I. Perekrestov, A.S. Korniyushchenko, Yu.A. Kosminskaia, *Technical Physics* 53(10), 1364 (2008).
- [23] В.Г. Самсонов, И.М. Виницкий, *Тугоплавкие соединения (Металлургия, Москва, 1976)*.
- [24] А.С. Енохович, *Справочник по физике (Просвещение, Москва, 1990)*.
- [25] Л.А. Поздняк, *Инструментальные стали: Справочник (Металлургия, Москва, 1977)*.

V.I. Perekrestov, Yu.O. Kosminska, Yu.V. Gannych, G.S. Korniyushchenko

Regularities of Structure Formation and Physical Properties of Multilayered Composites Based on W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al, and C

Sumy State University, Sumy, Ukraine, v.perekrestov@phe.sumdu.edu.ua

New fabrication technique of multilayered composite coatings on inner surface of pipes is developed which is based on ion-plasma sputtering of rod-like target composed of various metals and graphite. It is established that gradient change of elemental composition in the direction Cr→W→Mo→Ta→Hf→Ti→C→Ti/Al→C is accompanied by transition from metal mixture carbide to titanium carbide with the grain sizes of ~ 8 - 15 nm. It is found that increase in microhardness up to ~ 26 GPa is caused by additional surface heating by thermal radiation from the ion-heated rod and by elemental composition of the composite layers.

Key words: multicomponent coatings, composites, carbon, carbide, elemental composition, phase composition.