

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА НАНОЕЛЕКТРОНІКИ ТА МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ

До захисту допущено

Завідувач кафедри

(підпис) (Ім'я та ПРИЗВИЩЕ)

_____ 2023р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА на здобуття освітнього ступеня

бакалавра

зі спеціальності 153 «мікро- та наносистемна техніка»

освітньо-професійної програми Нанотехнології та біомедичні системи

на тему: Дослідження морфології та фазового складу $TiAlNb$ та $(TiAlNb)_N$

покриттів отриманих методом вакуумно-дугового осадження

Здобувачки освіти групи ФЕ-91/3-0 Гудзь Вероніки Дмитрівни

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень.

Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на

відповідне джерело

Вероніка ГУДЗЬ

(підпис)

Керівник старший викладач к.ф.-н.м. Ярослав КРАВЧЕНКО

(підпис)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА НАНОЕЛЕКТРОНІКИ ТА МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Зав. кафедрою _____

«__» _____ 2023 р.

ЗАВДАННЯ
НА БАКАЛАВРСЬКУ РОБОТУ СТУДЕНТОВІ
Гудзь Вероніці Дмитрівні

1. Тема проекту (роботи) «Дослідження морфології та фазового складу $TiAlNb$ та $(TiAlNb)_N$ покриттів отриманих методом вакуумно-дугового осадження» затверджена наказом по університету від «__» _____ 2023р. № _____
2. Термін здачі студентом закінченого проекту (роботи) 20 червня 2023р.
3. Вхідні дані до проекту (роботи) 1. Результати експериментальних досліджень для багатоелементних зразків на основі $(Ti, Al, Nb)_N$. Перелік експериментальних досліджень включає наступні методики: SEM with EDS та XRD. 2. Експериментальні зразки багатоелементного покриття на металевій підкладці.
4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, що їх належить розробити)
1. Провести літературний огляд з теми практичної роботи. 2. Дослідження зразків методом SEM-мікроскопії з EDS та XRD. 3. Провести обробку результатів експериментального дослідження
5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначення обов'язкових креслень)
1. Растрові мікрофотографії багатоелементного покриття, енергодисперсійні спектри, рентгенодифракційні спектри в графічному форматі та оригінал проекту програми для побудови рентгенодифракційних спектрів
6. Дата видачі завдання 10.04.2023

Керівник

_____ (підпис)

Завдання прийняв до виконання

_____ (підпис)

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

Пор. №	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Термін виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	Провести літературний огляд з теми бакалаврської роботи	10.04.2023-7.05.2023	виконано
2	Дослідження зразків методом SEM – мікроскопії.	8.05.2023-12.05.2023	виконано
3	Дослідження зразків методом EDS.	13.05.2023-18.05.2023	виконано
4	Дослідження зразків методом XRD.	19.05.2023-23.05.2023	виконано
5	Проведення обробки результатів експериментального дослідження	24.05.2023-31.05.2023	виконано
6	Завершення написання другого розділу бакалаврської роботи	1.06.2023-8.06.2023	виконано
7	Завершення написання третього розділу бакалаврської роботи	9.06.2023-15.06.2023	виконано
8	Завершення оформлення презентації та попередній захист кваліфікаційної роботи	16.06.2023-19.06.2023	виконано

Студент-дипломник

(підпис)

Керівник проекту

(підпис)

АНОТАЦІЯ ЗВІТУ

Об'єктом дослідження є морфологія та фазовий склад TiAlNb та $(\text{TiAlNb})_N$ покриттів.

Мета роботи - дослідження морфології та фазового складу TiAlNb та $(\text{TiAlNb})_N$ покриттів отриманих методом вакуумно-дугового осадження з використанням растрового (скануючого) електронного мікроскопа. Зокрема, робота має на меті дослідити вплив різних параметрів на морфологію та фазовий склад отриманих покриттів, а також проаналізувати їхні властивості. Робота складається зі вступу та трьох основних розділів.

У першому розділі розглянуто функціональні, нітридні, оксинітридні та металідні покриття, а також основи методу вакуумно-дугового осадження. У другому розділі описано методологію дослідження покриттів, а саме методом вакуумно дугового осадження з використанням установки «Булат-6», процес дослідження морфології поверхні, а також описано процеси фазового та рентгеноструктурного аналізів. Третій розділ присвячено дослідженню морфології та фазового складу TiAlNb та $(\text{TiAlNb})_N$ покриттів.

Робота викладена на 41 сторінці, у тому числі містить 18 рисунків, 5 таблиць, список цитованої літератури 17 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ПОКРИТТЯ, МОРФОЛОГІЯ, МІКРОРЕЛЬЄФ, АДГЕЗІЯ, МІКРОКРАПЕЛЬНА ФРАКЦІЯ, PVD.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ СКОРОЧЕНЬ	6
ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1 БАГАТОЦІЛЬОВІ ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОКРИТТЯ ОТРИМАНІ МЕТОДОМ PVD	8
1.1 Синтез бінарних покриттів	8
1.1.1 Вплив металевих прошарків на адгезію PVD TiN покриттів на швидкорізальній сталі	10
1.2 Основи методу вакуумно-дугового осадження	17
РОЗДІЛ 2 МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕННЯ	19
2.1 Методи отримання зразків	19
2.1.1 Дослідження морфології поверхні зразків	20
2.1.2 Фазовий аналіз	23
2.2 Використання рентгеноструктурного аналізу	25
РОЗДІЛ 3 МОРФОЛОГІЯ ТА ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД TiAlNb та TiAlNb(N) ПОКРИТТІВ	28
3.1 Дослідження та аналіз морфології	28
3.2 Фазовий аналіз та аналіз мікроструктури покриттів	35
ВИСНОВКИ	39
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	40

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ СКОРОЧЕНЬ

PVD – Метод Вакуумного Осадження

РЕМ – Растровий Електронний Мікроскоп

СЕМ – Скануючий Електронний Мікроскоп

ВСТУП

Вакуумно-дугове осадження є одним з найбільш поширених методів отримання покриттів на поверхнях різних матеріалів. Важливим питанням в цій області є дослідження морфології та фазового складу покриттів, які отримані за допомогою вакуумно-дугового осадження. Одним з таких покриттів є TiAlNb та $(\text{TiAlNb})\text{N}$, які відрізняються фізичними властивостями та можуть мати широке застосування в промисловості.

Титан-алюмінієвий ніобієвий сплав (TiAlNb) та його нітридний аналог $(\text{TiAlNb})\text{N}$ є матеріалами з високими механічними властивостями, в тому числі з високою міцністю та твердістю.

Під час написання кваліфікаційної роботи бакалавра було розглянуто еволюцію функціональних покриттів від бінарних інтерметалідних, нітридних або оксидних покриттів до більш складних композицій з трьох, чотирьох елементів або навіть багатошарових структур. Покриття знаходять широке застосування в різальній та свердлильній індустрії для покращення твердості та зносостійкості, тому дослідження морфології та фазового складу TiAlNb та $(\text{TiAlNb})\text{N}$ покриттів, отриманих методом вакуумно-дугового осадження, має велике значення для визначення їхнього застосування в різних галузях промисловості. Результати дослідження можуть бути використані для розробки більш ефективних методів отримання покриттів з необхідними властивостями.

Для проведення дослідження будуть використані наступні методи синтезу і характеристики: вакуумно-дугове осадження, скануюча електронна мікроскопія (SEM), енергодисперсійний рентгенівський аналіз (EDX) та рентгенодифракційний аналіз (XRD).

РОЗДІЛ 1 БАГАТОЦІЛЬОВІ ФУНКЦІОНАЛЬНІ ПОКРИТТЯ ОТРИМАНІ МЕТОДОМ PVD

1.1 Синтез бінарних покриттів

Бінарні покриття зазвичай використовують для покращення властивостей матеріалів, а саме їх міцності, стійкості до корозії та інших дієвих факторів.

Нітридні покриття – це покриття, які складаються з нітридів металів. Такі покриття відомі своєю високою міцністю, твердістю, електропровідністю, а також вони стійкі до зносу та корозії.

Джорн Пробст у співпраці з У. Гбуреком та Р. Туллом, в своїй роботі [1] проводили дослідження метою якого була розробка та характеристика зносостійких покриттів для модифікації поверхні титанових імплантів методом фізичного осадження з газової фази. Вони обрали для роботи покриття, створені на основі нітридів та оксинітридів, а також змішаних кристалів тугоплавких металів титану, цирконію та ніобію.

$(Ti,Zr)N$, $(Ti, Nb)N$, $(Ti, Nb)ON$ – це багатокомпонентні нітридні та оксинітридне покриття, що складаються з титану (Ti), цирконію (Zr), ніобію (Nb), кисню (O) та азоту (N) у співвідношеннях, що можуть змінюватись залежно від умов виготовлення. [2]

Попередньою ціллю для створення бінарних покриттів з різним вмістом металів була розробка секторальної мішені керованою дугою, завдяки якій можна було варіювати вміст Zr та Nb в покриттях.

Для нанесення покриттів використовувалась PVD- система з катодною керованою дугою, у якій випаровування металевих компонентів відбувалось з бісекторної мішені. Попередньо напівдиски з чистих металів були зварені між собою. Керували вакуумною дугою за допомогою двох зовнішніх магнітних котушок. Струм котушки та швидкість обертання регулювались індивідуально для кожного сектору, для зміни співвідношення випарених металів. Для подальшого нітридного та оксинітридного покриття, хімічно та фізично очищені титанові зразки обертали у суміші кисню та азоту протягом 2 годин з

постійним тиском $8 \cdot 10^3$ мбар. Протягом цього часу підтримувалась швидкість в 0,5 обертів/с та мінімальні відстань до мішені.

Для визначення товщини та морфології поверхні було використано растровий електронний мікроскоп з максимальним збільшенням 100000 і напругою прискорення 1-30 кеВ.

На рисунку 1.1 наведено поперечний переріз покриття (Ti, Nb)N на титані. При постійному струмі прикладена напруга в 300 В призвела до утворення компактної стовпчастої структури.

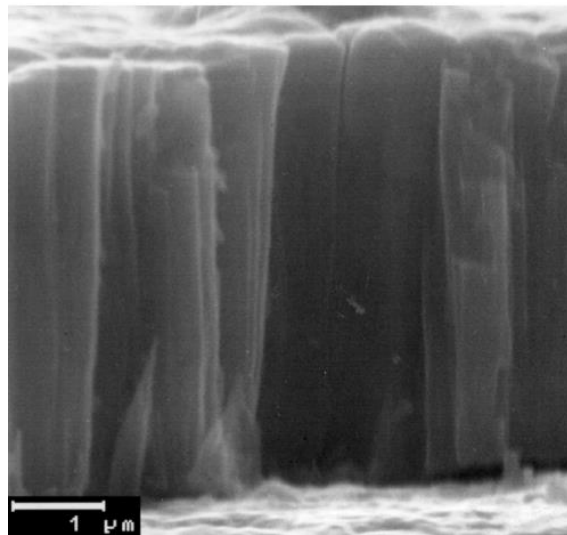


Рисунок 1.1 – Поперечний переріз СЕМ шару (Ti, Nb)N на титані[1]

Завдяки тому, що відношення температури самої підкладки до температури плавлення матеріалу покриття зовсім мале, то при нанесенні покриття атоми металу, який осаджується, мають низьку рухливість. Прикладена напруга зміщення при постійному струмі має фокусуючий та прискорюючий вплив на іони металу, що призводить до ущільнення кристалітів.

На рисунку 1.2 представлено косий СЕМ знімок поверхні зразка (Ti, Nb)N на титані.

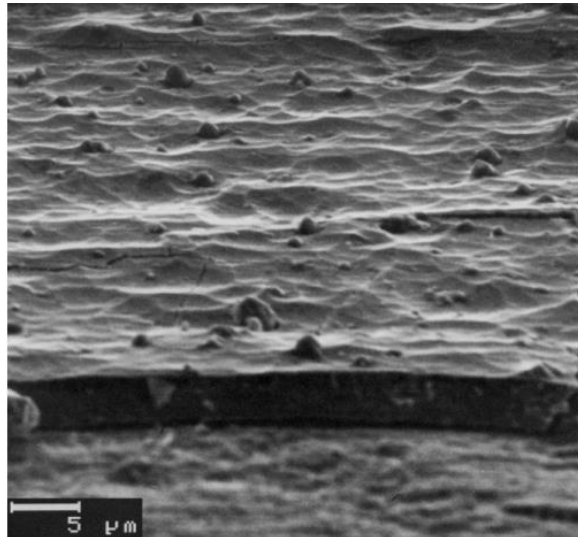


Рисунок 1.2 – Косий вигляд поверхні типового (Ti, Nb)N PVD покриття на титані, що отриманий за допомогою СЕМ [1]

У нижній частині зображення можна побачити край шару, у верхній – поверхня шару з ізольованими, близькими до сферичних, краплями міліметрового розміру. Це утворено за допомогою використання вакуумної дуги як джерела матеріалу, що і призводить до того, що при рості шару утворюються ці сферичні макрочастинки.

В ході розробки і вивчення характеристик зносостійких покриттів було виявлено, що завдяки введенню азоту в металеву решітку покращується твердість покриття, а от додавання кисню збільшило біосумісність остеофільних характеристик.[1]

1.1.1 Вплив металевих прошарків на адгезію PVD TiN покриттів на швидкорізальній сталі

У багатьох сферах застосування адгезія покриття до основи має велике значення для продуктивності компонентів. Для покращення адгезії використовують металевий прошарок, найчастіше титан.

У своєму дослідженні [3] Джулія Герт з колегами оцінили вплив різних металевих прошарків на адгезію PVD TiN покриттів до полірованої швидкорізальної сталі ASP 2060.

Завдяки своїй надзвичайній твердості, високій термічній і хімічній стійкості, а також низькому питомому опору TiN вже давно часто використовується в промисловості як матеріал для покриттів. Сфера застосування нітриду титану широка і варіюється від твердих захисних покриттів на механічних інструментах до дифузійних бар'єрів у мікроелектронній промисловості.

Для покращення адгезії TiN та подібних покриттів зазвичай використовують тонкий шар титану або, в деяких випадках, хрому в якості проміжного шару. Причина використання цих металів значною мірою пов'язана з процесом, оскільки зручно створювати нітрид і металевий прошарок, використовуючи один і той самий метал. [4]

Сучасні процеси PVD найчастіше передбачають ретельне очищення, що робить вимогу розчинності забруднювачів сумнівною. Робота була виконана з метою сприяння розробці та успішному нанесенню нових покриттів, які можуть бути схильні до адгезійних порушень, а також з метою вивчення можливості подальшого покращення адгезії TiN.

Досліджувані метали - W, Mo, Nb, Cr, Ti, Ag та Al – були обрані для того, щоб охопити велику варіацію властивостей, таких як твердість, теплове розширення, модуль пружності та кристалічна структура.

В якості підкладок використовувалися високополіровані пластини (20 мм × 20 мм × 3 мм) зі швидкорізальної сталі ASP2060 виробництва ERASTEEL Kloster AB. Швидкоріжуча сталь була обрана в якості підкладки, оскільки вона є поширеним матеріалом для нанесення PVD-покриттів у промисловому застосуванні.

Кожен зразок складався з підкладки зі швидкоріжучої сталі, на яку методом магнетронного розпилення постійного струму було нанесено металевий прошарок товщиною 100 нм, після чого методом реактивного магнетронного розпилення постійного струму було нанесено покриття TiN товщиною 3 мкм.

Покриття наносили в системі Balzers VAI640R, оснащених двома планарними магнетронами, одним прямокутним і одним круглим.

Адгезію покриттів до підкладок зі швидкоріжучої сталі оцінювали за допомогою двох різних методів вимірювання адгезії: скретч-тесту та тесту на адгезію за Роквеллом. Скретч-тест є загальноприйнятим способом оцінки адгезії твердих покриттів як у промисловості, так і в наукових дослідженнях.

Випробування на адгезію за Роквеллом [5] - це метод, розроблений Спілкою німецьких інженерів (Verein Deutscher Ingenieure, VDI) для оцінки тонких покриттів.

Для випробування на подряпини використовувався прилад CSEM Revetest. Поверхня з покриттям дряпається конічним наконечником за шкалою Роквелла С з радіусом наконечника 200 мкм. Поперечне навантаження безперервно збільшується на 10 Н/мм, від 0 до 100 Н, що призводить до появи подряпини довжиною 10 мм. На кожному зразку було зроблено по дві подряпини і досліджено за допомогою FEG-SEM LEO 1550, щоб знайти критичні навантаження для руйнування адгезії.

В ході випробування було виявлено, що необхідно визначити два різних критичних навантаження, щоб дати точний опис руйнування адгезії. Перше критичне навантаження, $L_1=120$ кг, описує, при якому навантаженні відбулося перше спорадичне ізольоване руйнування адгезії, тобто руйнування адгезії, яке є дискретним, (рисунок 1.3а). Друге критичне навантаження, $L_2=187.5$ кг, описує, при якому навантаженні починається більш безперервне поширення адгезійного розриву, тобто початок адгезійного розриву, який поширюється зі збільшенням навантаження, (рисунок 1.3б).

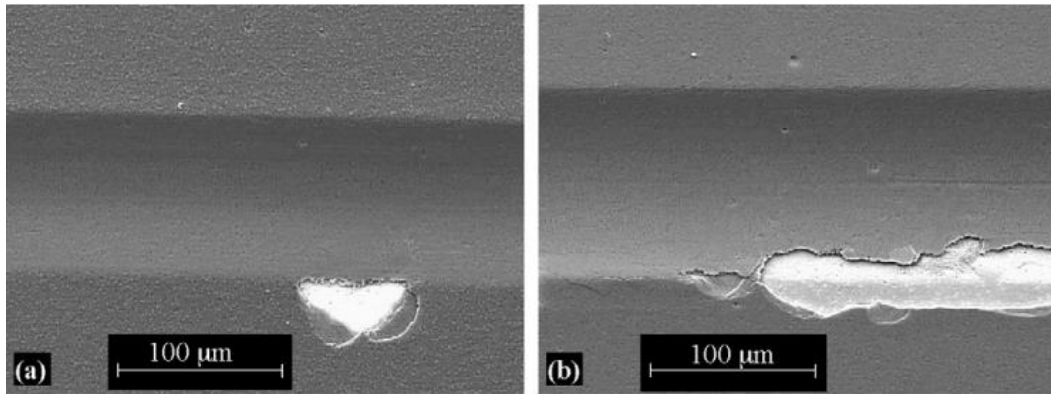


Рисунок 1.3 - Типові прояви руйнування адгезії, визначені критичним навантаженням L1 (а) та L2 (б), відповідно [3]

Випробування адгезії за Роквеллом проводили за допомогою звичайного твердоміра (VPM 308), який оснащений наконечником С з радіусом 200 мкм, який продавлювали через покриття з високим навантаженням. Було зроблено два зколи при двох різних навантаженнях, 120 і 187,5 кг, і відколи були досліджені за допомогою РЕМ і віднесені до одного з шести класів, показаних на рисунку 1.4. Клас HF1 характеризується невеликою кількістю тріщини в покритті навколо вдавнення, тоді як клас HF 2 демонструє вищу щільність тріщин. У класі HF 3 невеликі частини покриття відшарувалися. Ступінь відшарування матеріалу покриття збільшується від класу HF 4 до HF 5, тоді як у класі HF 6 весь матеріал покриття, що оточує вдавнення, зникає.

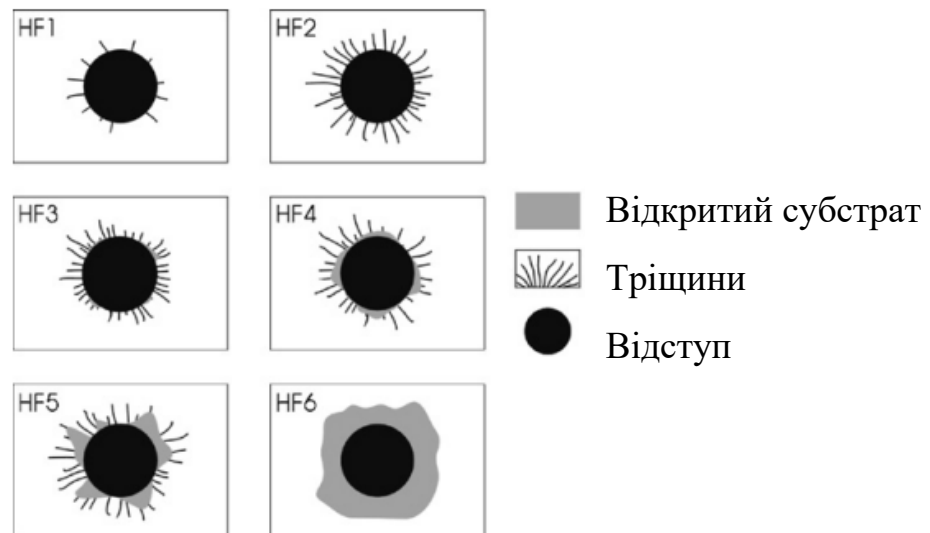


Рисунок 1.4 – Ескізи шести класів, що використовуються для класифікації відступів у тесті на адгезію за Роквеллом [5]

Під час скретч-тестування на кожному зразку було зроблено дві однакові подряпини.

Mo і Nb показали лише поодинокі порушення адгезії, тоді як Cr, Ti, Ag і Al показали безперервні порушення адгезії, (рисунок 1.5). Mo і Nb - це зразки, які загалом показали найкращу адгезію.

Критичне навантаження для Ti було лише дещо нижчим, проте руйнування адгезії відбувалося більш рівномірно. Аналогічний результат було виявлено для Cr.

Ag і Al показали тривале руйнування адгезії, що починається при низькому критичному навантаженні. На зразку Ag покриття відшарувалося у вигляді довгих пластівців, які під час дряпання відходили далеко від подряпини. З цієї причини на зразку Ag можна було отримати лише одну подряпину. Цей режим руйнування не спостерігався у випадку Al. W - єдиний зразок, для якого можна було визначити обидва критичні навантаження. Спочатку спорадичні руйнування адгезії відбувалися при помірно низьких навантаженнях, які, хоча і були значно вищими за критичні навантаження для Ag і Al, потім змінилися на більш рівномірно розподілені руйнування при дещо вищих навантаженнях.

Критичні навантаження для зразків без прошарків, TiN^R та TiN^C , не є ідентичними. Для TiN^R критичне навантаження є рівномірно розподіленим і має такий самий розмір і тип, як і критичні навантаження для Ti і Cr. На TiN^C спостерігаються лише поодинокі порушення адгезії, тип і середнє значення критичного навантаження співставні з критичними навантаженнями для Mo і Nb.

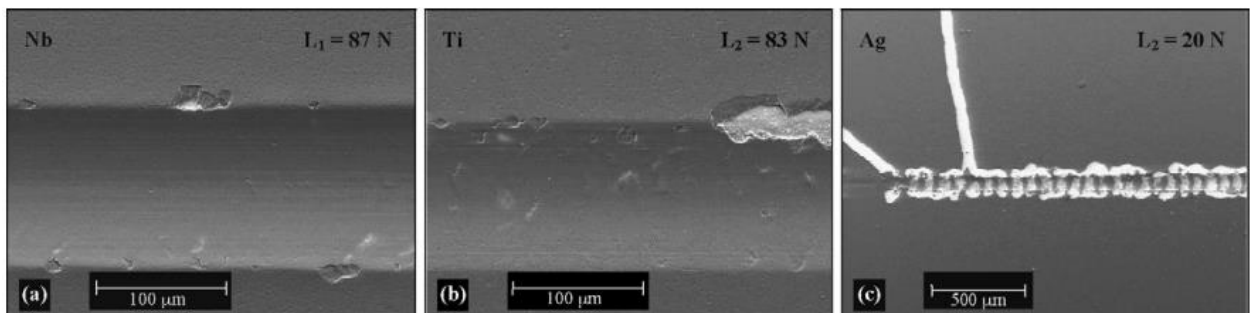


Рисунок 1.5 - Репрезентативні зображення, що показують різні види руйнування адгезії [3]

Локальне руйнування, що відповідає L_1 , показані для Nb (рисунок 1.5a), а початок безперервного поширення адгезійних руйнувань, що відповідає L_2 , показані для Ti (рисунок 1.5b) і Ag з пов'язаним з ним відшаруванням на велику відстань (рисунок 1.5c).

При випробуванні на адгезію за Роквелом вдавлення в зразках без прошарку, а також вдавлення в Mo, Nb, Cr і Ti спричинили появу певної кількості тріщин, але не призвели до відшарування покриття (рисунок 1.6). Nb показав дещо меншу кількість тріщин навколо вдавлення, зробленого з меншим навантаженням, ніж навколо вдавлення, зробленого з більшим навантаженням. Такої різниці не було помічено між вдавненнями у зразках без прошарку, Mo, Cr і Ti. На зразках Ag навколо обох вдавлень можна було спостерігати розширене відшарування покриття. Розшарування відбувалося також навколо вдавлень, зроблених на Al, але в меншій мірі.

Тут більше навантаження спричинило більше розшарування, ніж менше. Найбільша різниця між двома навантаженнями спостерігається на W. Нижче

навантаження не спричинило жодних порушень адгезії, фактично не виникло жодних тріщин, тоді як навколо поглиблення, зробленого при більшому навантаженні, відшарувалася значна площа покриття.

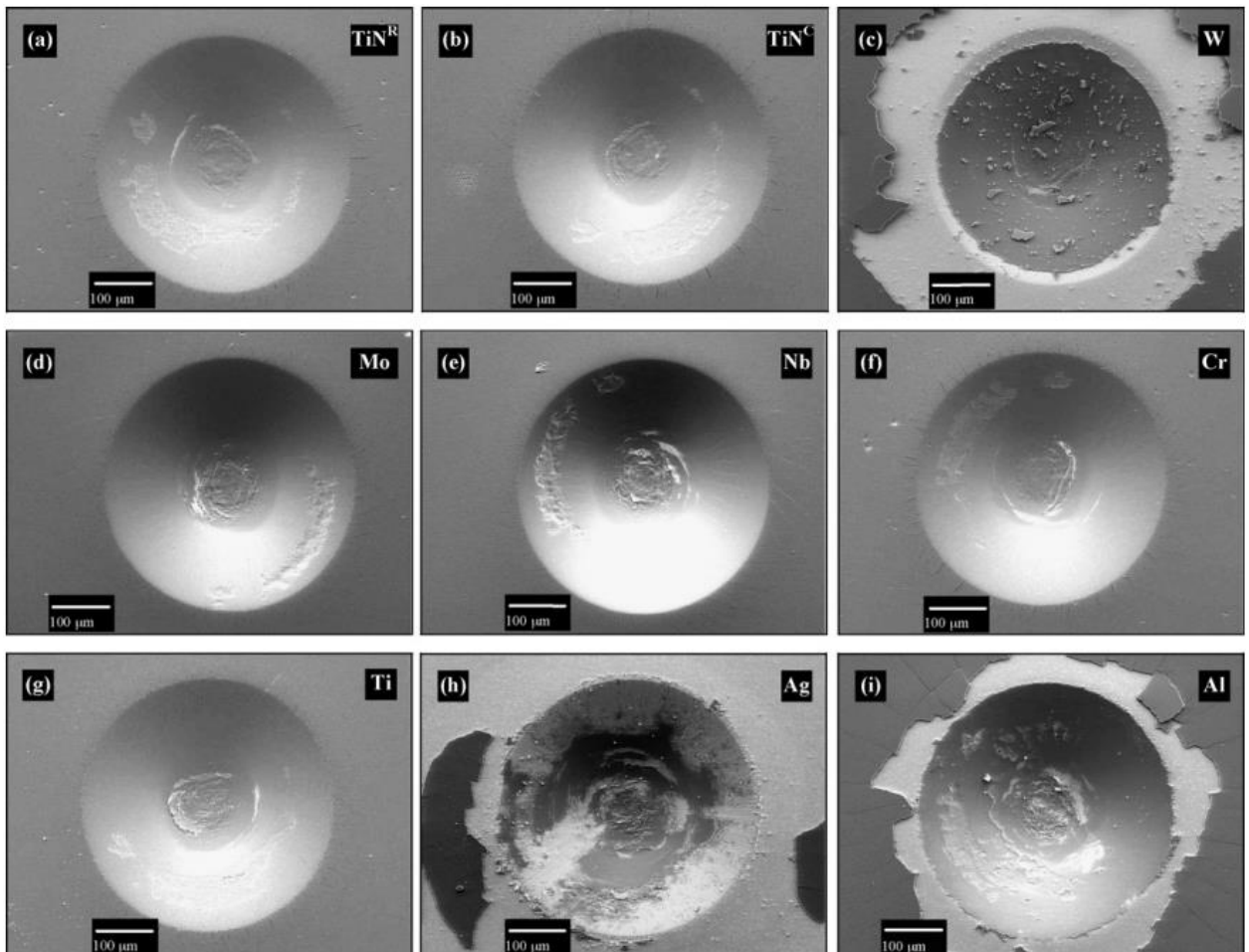


Рисунок 1.6 - Заглиблення, зроблені при навантаженні 187,5 кг на TiN^{R} (a), TiN^{C} (b), W (c), Mo (d), Nb (e), Cr (f), Ti (g), Ag (h) і Al (i). [3]

Певну кількість тріщин можна побачити на краях відступів у TiN^{R} , TiN^{C} , Mo, Nb, Cr і Ti, але відшарування покриттів не спостерігається. На зразках W, Ag та Al спостерігається різний ступінь відшарування покриття, що свідчить про погану адгезію.

Підбиваючи підсумки дослідження, можна визначити, як металеві прошарки W, Mo, Nb, Cr, Ti, Ag та Al впливають на практичну адгезію TiN до

високошвидкісної сталі ASP 2060 при оцінці за допомогою випробувань на подряпини та адгезію за Роквеллом:

- найкращу адгезію дають молібден і нікель, за ними слідують традиційно використовувані титан і хром;
- модуль пружності металевого прошарку впливає на адгезію не так сильно, як його твердість;
- для отримання хорошої адгезії коефіцієнт теплового розширення проміжного шару не повинен занадто сильно відхилитися від коефіцієнта теплового розширення решти системи;
- величина залишкових напружень у покритті TiN стає вирішальною, коли механічні властивості проміжного шару достатньо хороші. У нашому випадку вплив залишкових напружень у TiN були меншими, ніж вплив механічних властивостей проміжного шару. [3]

1.2 Основи методу вакуумно-дугового осадження

Метод вакуумно-дугового осадження - це процес, за допомогою якого тонкі плівки матеріалу наносяться на поверхню за допомогою вакуумного відновлення дуги. [6]

Особливі та унікальні можливості цього метода обумовлені особливостями використання в ньому вакуумної дуги у ролі основного технологічного інструменту. Вакуумно-дугове нанесення покриттів є фізичним методом нанесення покриттів у вакуумі, шляхом конденсації на підкладку матеріалу з плазмових потоків, що генеруються на катоді-мішені в катодній плямі вакуумної дуги точного низьковольтного розряду, що розвивається виключно в парах матеріалу, з якого виготовлений електрод.

Цей метод зазвичай використовують для нанесення на різноманітні вироби металевих, керамічних та композитних плівок.

Існує два види вакуумно-дугового розряду: з холодним та гарячим катодом.

У випадку з холодним катодом, для підтримки розряду емісію електронів забезпечують плазмою катодних плям, в той час коли з гарячого відбувається термоемісія з нагрітого до необхідної температури катоду.

Вакуумно-дуговий розряд використовують у промислових технологіях модифікації поверхні, задля отримання унікальних характеристик покриттів, які осаджуються. Розряд, що створюється в парах матеріалу, з якого виготовлений катод, створює потоки плазми з початковою енергією електронів в десятки та, у випадку тугоплавких металів, сотні електронвольт.

Іони, а саме їх кількість, величина заряду та енергія збільшуються з підвищенням температури плавлення матеріалу катоду. Під час осадження у високому вакуумі на підкладці утворюється шар катодного матеріалу, його товщина пропорційна часу та щільності плазмового потоку. На підкладці синтезуються плівки, під час надходження у вакуумну камеру газів, таких як азот, кисень, сірководень та інші. Утворені плівки складаються зі з'єднань цих газів з матеріалами, що випаровуються.

Для керування властивостями покриттів регулюють енергію іонів, змінюючи від'ємний потенціал на підкладці, задля забезпечення необхідних фізико-механічних, антикорозійних та інших характеристик. Високий ступінь іонізації плазми надає можливість проводити очищення поверхні підкладки у високому вакуумі в ході її розпилення іонами матеріалу, що випаровується, і тим самим забезпечити дифузійний зв'язок з покриттям, а також високу адгезію.

Перевагою методу вакуумно-дугового осадження є практично повне відтворення хімічного складу матеріалу катоду, що випаровується, у складі покриття. Вакуумно-дугові випарники можуть працювати незалежно від свого положення в просторі, що дає змогу наносити на одну й ту саму підкладку з різних джерел. [7]

РОЗДІЛ 2 МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Методи отримання зразків

Під час виконання дипломної роботи було використано метод вакуумно-дугового осадження, процес і принцип дії якого було описано в попередньому розділі.

Для проведення дослідження методом вакуумно-дугового осадження була використана установка «Булат-6», схематичне зображення якої наведено на рисунку 2.1. [8-9]

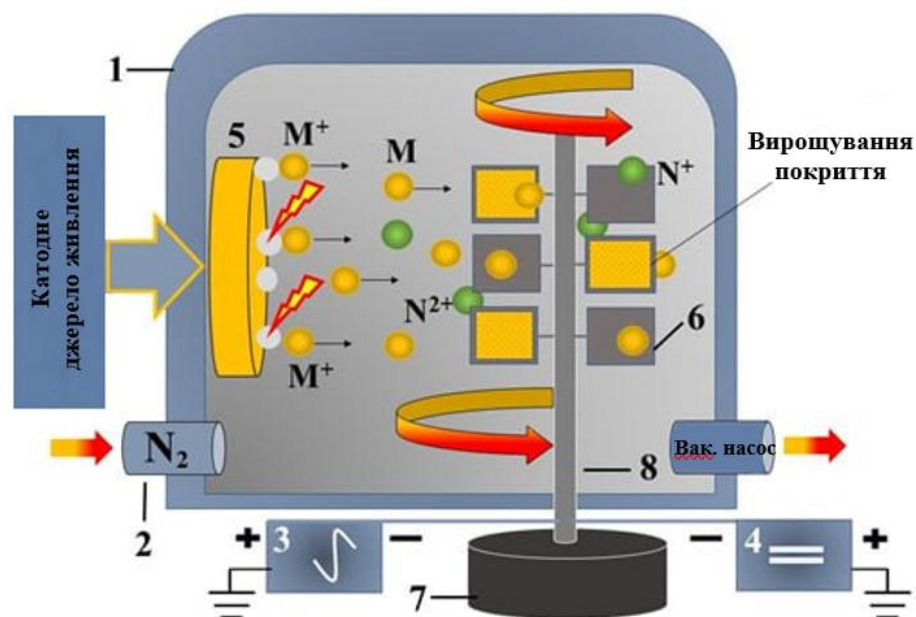


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення установки: 1- вакуумна камера, 2- система автоматичного керування подачею азоту, 3- генератор високовольтних імпульсів, 4 – джерело постійної напруги, 5- катод, 6- підкладки, 7- система обертання підкладок, 8- тримач підкладок, M^+ та N^+ - атом та іон реагуючого газу [8-9]

Сталеві підкладки, виготовлені з нержавіючої сталі AISI 430, розміром $20 \times 20 \times 2$ мм розміщувались в робочому об'ємі установки «Булат-6». Покриття було синтезували з джерела, яке має номінальне співвідношення складу: Ti – 81,8 ат%, Nb – 11,8 ат%, Al – 6,4 ат%.

Основні параметри осадження багатоелементних покриттів серії TiAlNb наведено в таблиці 2.1. багатоелементні покриття були отримані при безперервному обертанні тримача підкладки і фіксованій відстані від випарника близько 250 мм.

Таблиця 2.1 – Умови осадження багатоелементних покриттів TiAlNb-серії

Зразок	TiAlNb		TiAlNb(N)
	1	2	3
Струм дуги I_{arc}, A	100	100	100
Фокус котушки, A	0,5	0,5	0,5
Напруга зсуву U_b, B	-200	-100	-50
Час осадження, хв	66	48	30
Товщина, μ	4,5	3,3	2
Матеріал підкладки	AISI 430		SI
Тиск азоту P_N , Па	0,53 Па		

Перед тим, як помістити зразки зі сталі AISI 430 у вакуумну камеру їх відполірували алмазною пастою ANSI: P14000 та промили в ультразвуковій ванні в етанолі та ацетоні. Камеру вакуумували до тиску $6 \cdot 10^{-3}$ Па. Перед самим нанесенням покриття зразки очистили шляхом бомбардування іонами металу протягом 5 хвилин. Іони були прискорені імпульсним електричним полем, яке генерується високовольтним імпульсним генератором. [10]

2.1.1 Дослідження морфології поверхні зразків

Дослідження зразків, а саме морфології їх поверхні, було проведено з використанням скануючого електронного мікроскопу SEO-SEM Inspect S50-B (рисунок 2.2)

SEO-SEM Inspect S50-B призначений для вимірювання лінійних розмірів, форми, орієнтації та інших параметрів наноструктур та мікрорельєфу поверхонь різних об'єктів.

Такий електронний мікроскоп дозволяє вивчати нанохарактеристики металів і сплавів, окислення чи корозії, зварювання, полірування, також характеристики магнітних матеріалів і надпровідників, керамічних, композитних і полімерних матеріалів, геологічних розрізів, мінералів, м'яких матеріалів, таких як полімери, фармацевтичні препарати, фільтри, гелі, тканини, рослинні матеріалів тощо, а також проводити елементний аналіз досліджуваного зразка методом рентгенівської енергодисперсійної спектроскопії.

Можна виділити наступні особливості SEO-SEM Inspect S50-B:

- в енергодисперсійний спектрометр AZtecOne вбудовано детектор X-MaxN20 (виробник Oxford Instruments plc);
- джерелом електронів в гарматі є вольфрамовий катод з термоелектронною емісією;
- можливе електромагнітне регулювання апертури пучка без встановлення блоку механічних діафрагм;
- автоматичний вибір оптимального струму розжарення катода і автоматичне юстування електронної гармати;
- восьмиполюсна конструкція стигматора електромагнітного типу з функцією запам'ятовування параметрів стигматора для роботи при різних збільшеннях і напругах прискорення;
- електромагнітна система центрування колони;
- автоматичне регулювання струму електромагнітних лінз і автоматична система налаштування електронно-оптичної системи з можливістю регулювати налаштування вручну. [11]

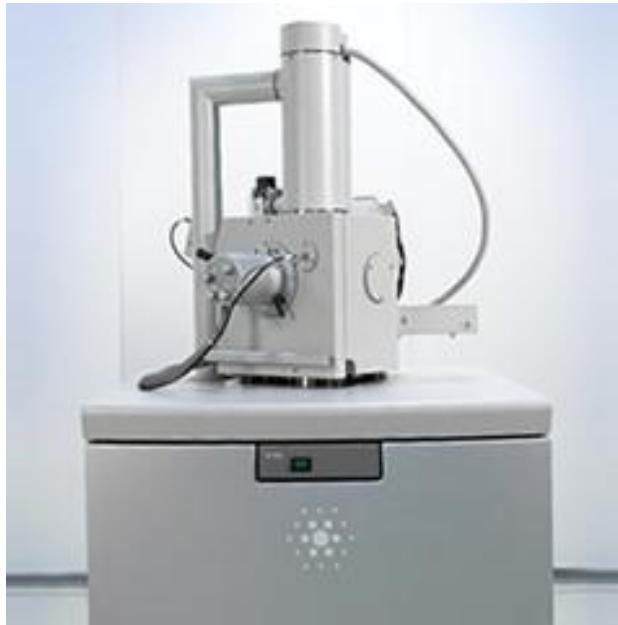


Рисунок 2.2 - Скануючий електронний мікроскоп SEO-SEM Inspect S50-B [11]

Растрова електронна мікроскопія являється одним з методів дослідження об'єктів з різною структурою та різноманітним призначенням. Такий метод дослідження дозволяє візуалізувати атомну будову речовини, що має велике наукове значення.

Растрова електронна мікроскопія використовується в медицині з кінця 1960-х років. Дані, отримані в ході досліджень внесли суттєвий внесок в розвиток уявлень про будову клітин, органів та тканин. [12-13]

В растровому (скануючому) електронному мікроскопі використовується сфокусований промінь електронів, що забезпечує створення збільшеного зображення зразка. Електронний промінь сканується регулярним малюнком, який знаходиться на всій поверхні зразка, а електрони, які виходять з нього, використовують для створення зображень.

Насамперед скануючий мікроскоп використовується, як дослідницький інструмент у фізиці, матеріалознавстві, електроніці, біології та нанотехнологіях. Загалом, для отримання зображення зразка, що досліджується, так як воно може змінюватись в залежності від того, який тип детектора використовується.

Відмінності в одержаних зображеннях надають можливість робити висновки про фізичні властивості поверхні та проводити дослідження її рельєфу. Електронний мікроскоп один з небагатьох приладів, за допомогою використання якого можна отримувати зображення поверхні сучасної мікросхеми або ж проміжної стадії процесу фотолітографії. [14]

2.1.2 Фазовий аналіз

Фазовий аналіз є методом визначення хімічного складу та кількості окремих фаз або окремих форм елементних сполук, таких як сплави та напівпровідники у гетерогенній системі.

Визначення фазового складу речовини являється одним з найважливіших завдань фізико-хімічного аналізу, бо від фазового складу залежать фізичні властивості речовин.

Рентгенофазовий аналіз широко використовується при вивченні фазової рівноваги та фазових переходів у композитних матеріалах. Слід зазначити, що рентгенівський фазовий аналіз не дуже чутливий до просторових неоднорідностей, спричинених флуктуацією хімічного складу фази. Наявність цієї неоднорідності суттєво не впливає на положення та інтенсивність дифракційних максимумів тому достовірність результатів фазового аналізу не знижується.

Дифракційний спектр однофазного зразка характеризують чітко визначеним набором міжплощинних відстаней (d) та інтенсивностей дифракційних ліній (I). Якщо ж у зразку присутні кілька (m) фаз, то його дифракційний спектр є суперпозицією дифракційних спектрів окремих фаз:

$$\sum_{j=1}^m \{d_i, c_j I_i\}_j \quad (2.1)$$

де j - індекс фази,

i - індекс дифракційного максимуму фази,

c_j – постійна величина.

Фазовий аналіз має на меті розкласти дифракційний спектр зразка на окремі спектри його фазових компонентів. Для пошуку фазових складників використовують метод зіставлення наперед відомих спектрів фаз еталонів та експериментального спектра зразка.

На рисунку 2.3 наведено дифракційний спектр невідомого зразка у порівнянні з теоретичними дифрактограмами різних оксидів заліза (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4). За допомогою фазового аналізу дифрактограми було встановлено, що всі лінії зразка мають однакове положення з лініями еталонних спектрів, що свідчить про те, що зразок є сумішшю оксидів заліза. [15]

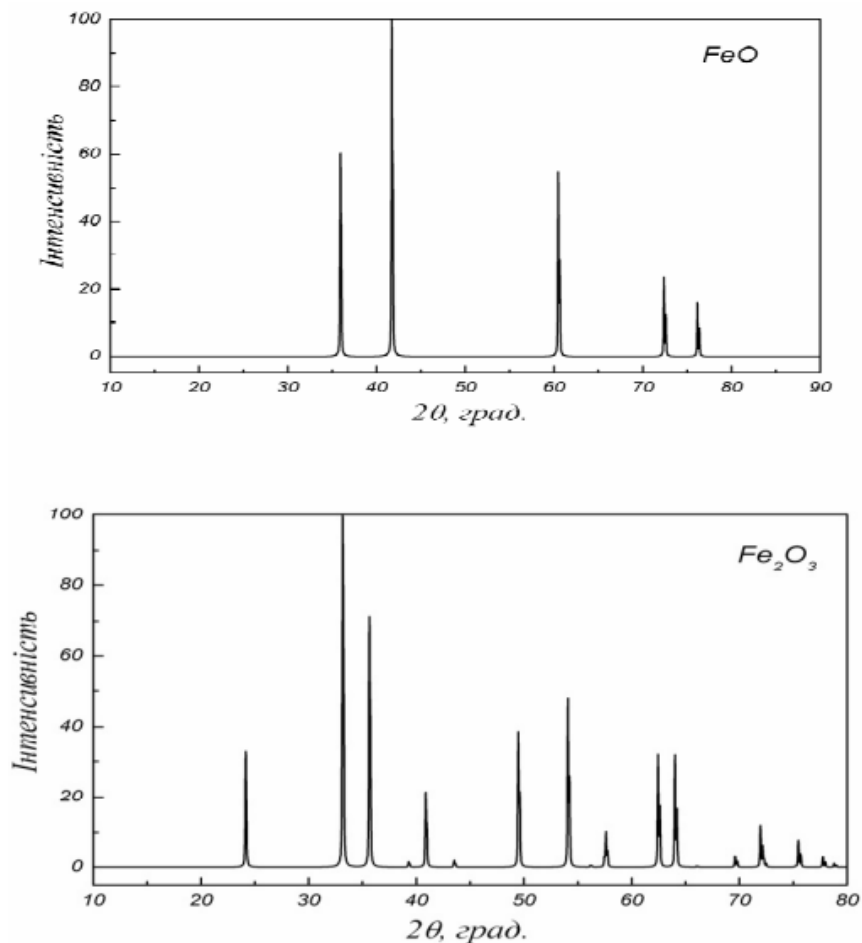


Рисунок 2.3 - Дифрактограма невідомого зразка (Fe-O) та її порівняння з еталонними спектрами [15]

При проведенні якісного аналізу найчастіше виявляють зображення, у яких три найсильніші лінії збігаються за міжплощинними відстанями d з лініями зразка. Після цього порівнюють всі значення d зразка та еталона. Збіг $d_{зр.}$ та $d_{ет.}$ у межах похибки Δd свідчить про високу ймовірність наявності виявленої фази в зразку.

На сьогоднішній день якісний фазовий аналіз складних сумішей проводиться з використанням електронно-обчислювальної техніки, що має свої переваги. Також для проведення фазового аналізу розробляються пакети прикладних програм, якими оснащують сучасні дифрактометри. [15]

2.2 Використання рентгеноструктурного аналізу

Рентгеноструктурним аналізом прийнято вважати сукупність методів дослідження структури речовини, які засновані на взаємодії рентгенівського випромінювання з електронами та ядрами атомів, внаслідок чого виникає дифракція рентгенівських променів при їх розсіюванні атомною структурою речовини.

Рентгеноструктурний аналіз або, інакше дифракцію рентгенівських променів використовують при дослідженні кристалічної будови матеріалів. Загальною ознакою усіх кристалічних матеріалів є те, що частинки, з яких вони складаються розташовані впорядковано та періодично. Для використання рентгеноструктурного аналізу це є необхідною умовою, так як явище дифракції, яке є основою цього методу, відбувається лише при розсіянні рентгенівських променів на періодично розташованих частинках, що мають дальній порядок.

На рисунку 2.4 схематично наведено процес дифракції рентгенівських променів на періодичній структурі.

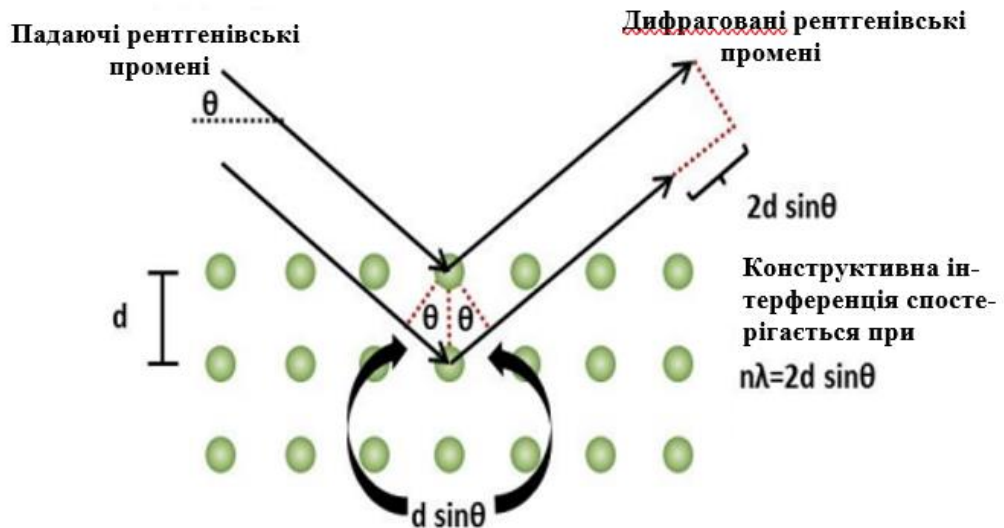


Рисунок 2.4 - Схематична ілюстрація дифракції рентгенівських променів на періодичній структурі. Умова Вульфа-Брега [16]

Промені, розсіяні зразком, накладаються один на одного підсилюючи інтенсивність, або ж інтенсивність затухає.

Детектори можуть зчитувати сигнали лише при умові, що кут відповідає конструктивній інтерференції, тобто при підсиленій інтенсивності, що схематично вказано на рисунку 2.4.

Кристалічна природа обумовлює періодичне розташування атомів. Рентгенівський промінь, що падає розсіюється на різних площинах симетрії матеріалу.

Результуючі дифраговані промені мають різну довжину ходу, величина якої, в свою чергу залежить лише від міжплощинної відстані кристалу та кута, під яким падає рентгенівський промінь. Це відображається в умові Вульфа-Брега, яка має вигляд:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.2)$$

Умова (2.2) описується наступним чином: конструктивну інтерференцію можна спостерігати за умови, якщо різниця ходу $2d \sin\theta$ буде кратною $n=1,2,3\dots$ довжині хвилі падаючого рентгенівського променя.

Оскільки нам відома довжина хвилі випромінювання, яка використовується, а кут спостереження конструктивної інтерференції знаходимо, то використавши умову Вульфа-Брега, можна визначити міжплощинну відстань у кристалічній ґратці зразка.

В результаті вимірювань отримуємо дифрактограму, яка в свою чергу є графіком залежності інтенсивності рентгенівського випромінювання вздовж вісі від кута.

З дифрактограми можна отримати наступну інформацію:

- якісний аналіз;
- кількісний аналіз;
- параметри елементарної комірки кристалічної ґратки;
- розміри кристалів та їх деформація. [16]

РОЗДІЛ 3 МОРФОЛОГІЯ ТА ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД TiAlNb та TiAlNb(N) ПОКРИТТІВ

3.1 Дослідження та аналіз морфології

За допомогою растрового електронного мікроскопу SEO-SEM Inspect S50-B було проведено аналіз інтерметалідного зразка TiAlNb. Отримали мікрображення поверхні зразка TiAlNb, що представлені на рисунку 3.1, на них можна побачити типовий для вакуумно-дугових покриттів мікрокрапельний рельєф при різному масштабуванні.

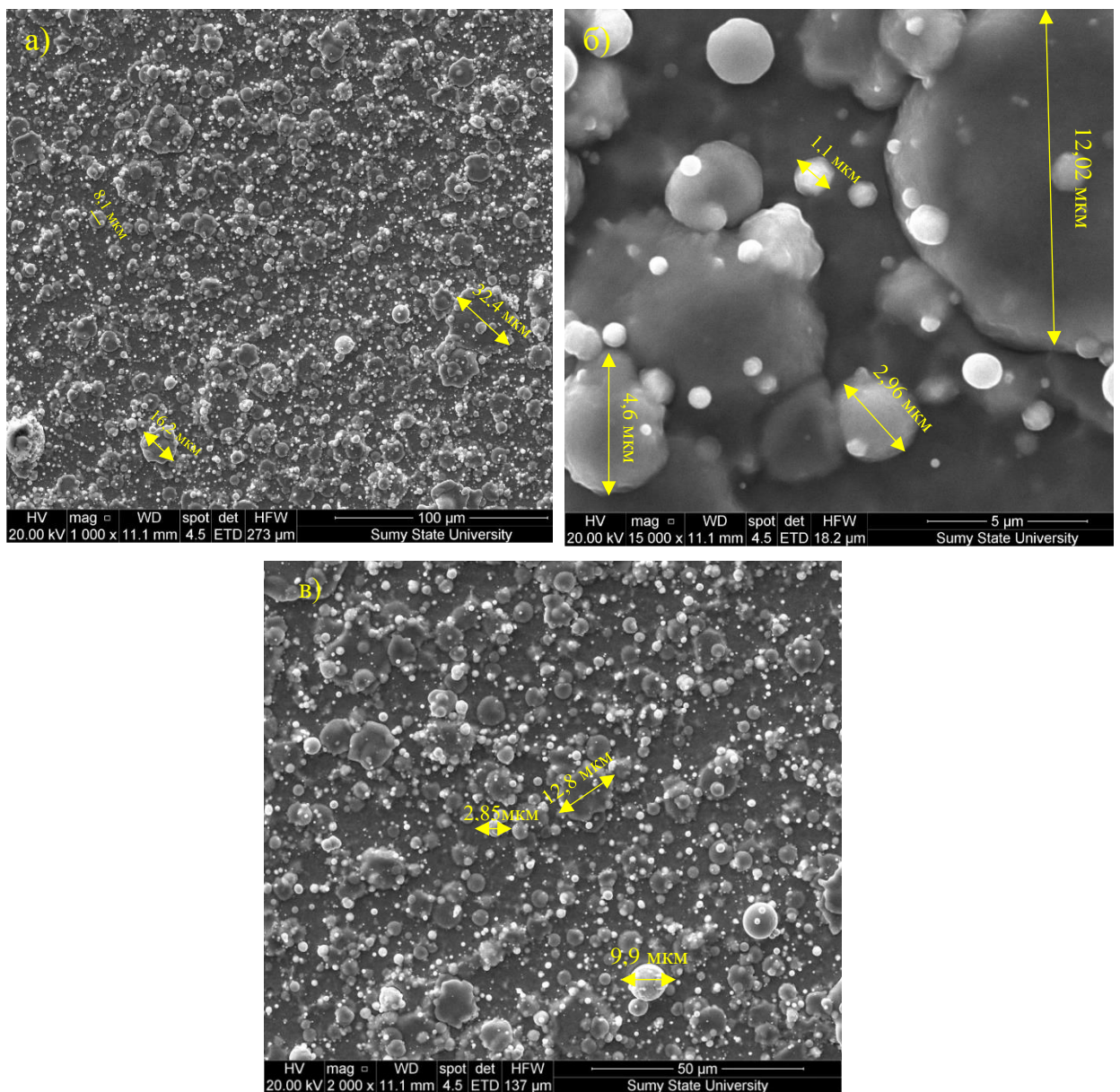


Рисунок 3.1 - Мікрображення поверхні зразка TiAlNb

Слід зауважити, розглядаючи зображення можна побачити, що поверхні є неоднорідними.

Зразок 1 (TiAlNb) відрізняється від зразку 2 (TiAlNb(N)) більшою кількістю мікрорельєфу, мікрокрапельними фракціями, а також присутністю аморфних включень. Згідно Андрєєва та інших [8] плазмові струмені, що випускаються катодною плямою, складаються з електронів, іонів, нейтральних атомів та крапель матеріалу катода. Кількість матеріалу, який винесено, залежить від заряду, що пройшов через катодну пляму, і ця величина називається коефіцієнтом електропереносу, питомим виносом маси або коефіцієнтом ерозії. Термін, що використовується англійською літературою, - "rate of erosion".

Авторами було складено таблицю для різних матеріалів з їх коефіцієнтами ерозії (таблиця 3.1).

Таблиця 3.1 - Коефіцієнти ерозії

Матеріал катода	Коефіцієнт ерозії, χ , мкг/Кл		
Zn	230	225	-
Al	120	-	28
Ag	140	150	35
Cu	130	115	-
Ni	100	47	-
Fe	-	73	47
Ti	-	52	30
Mo	-	47	36
W	-	62	55

Згідно таблиці 3.1 алюміній як один зі складових нашого катода має високе значення коефіцієнта ерозії, відповідно на представлених зображеннях ми також бачимо велику кількість мікрокрапельної фракції.

Тугоплавкі метали, зазвичай, початково виявляють більшу міцність, проте втрачають менше міцності під час нагрівання, що можна пояснити невеликою різницею в коефіцієнтах ерозії. Насупроти, легкоплавкі матеріали, часто менш міцні, швидше втрачають міцність при підвищенні температури, тому мають більший обсяг розплавленого металу у вирваній ділянці.

Наприклад на зразку TiAlNb(N) (рисунок 3.3) окрім крапель присутні дефекти, зокрема видовженого типу та наявні мікрократери. Також на поверхні спостерігається типовий мікрокомірковий рельєф, який більш чітко видно при збільшенні зображенні. Найбільше зниження коефіцієнта ерозії відбувається у випадку хімічно активної пари газ-метал.

Це можна пояснити активізацією процесів утворення хімічних сполук на поверхні катода, що зазвичай пов'язаною з підвищенням його температури, якою супроводжується збільшення струму розряду.

Згідно [17] існує залежність коефіцієнту ерозії від струму дуги з титановим катодом. Графік залежностей представлено на рисунку 3.2.

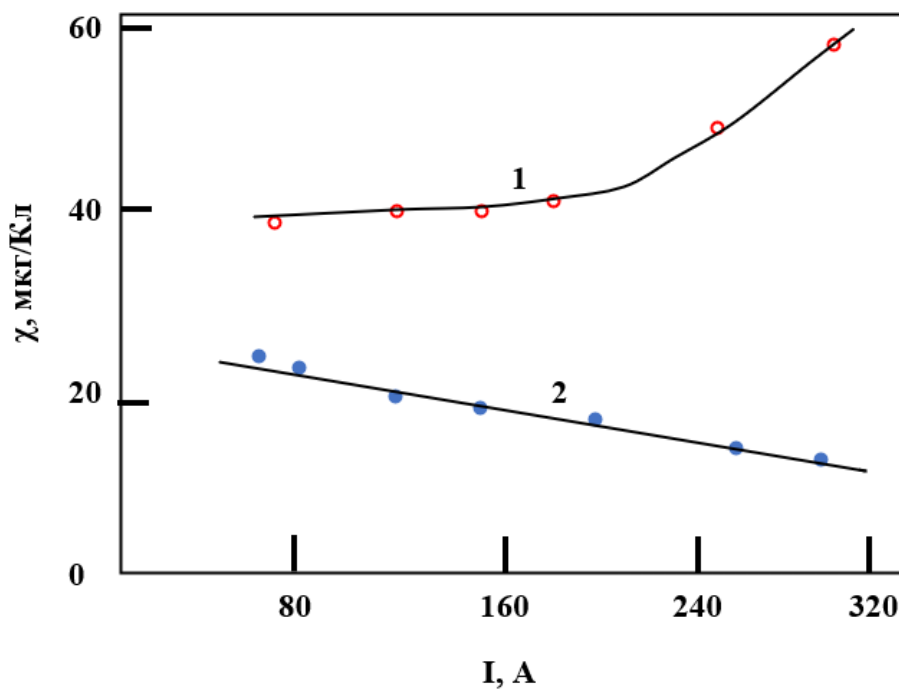


Рисунок 3.2 – Залежності коефіцієнтів ерозії від струму дуги з титановим катодом: 1- $p=1 \cdot 10^{-3}$ Па; 2- $p_N=5$ Па [17]

Проте наявність комбінації Al та Nb дає більш рівну поверхню (менший мікрокомірковий рельєф) у порівнянні з чистим TiN.

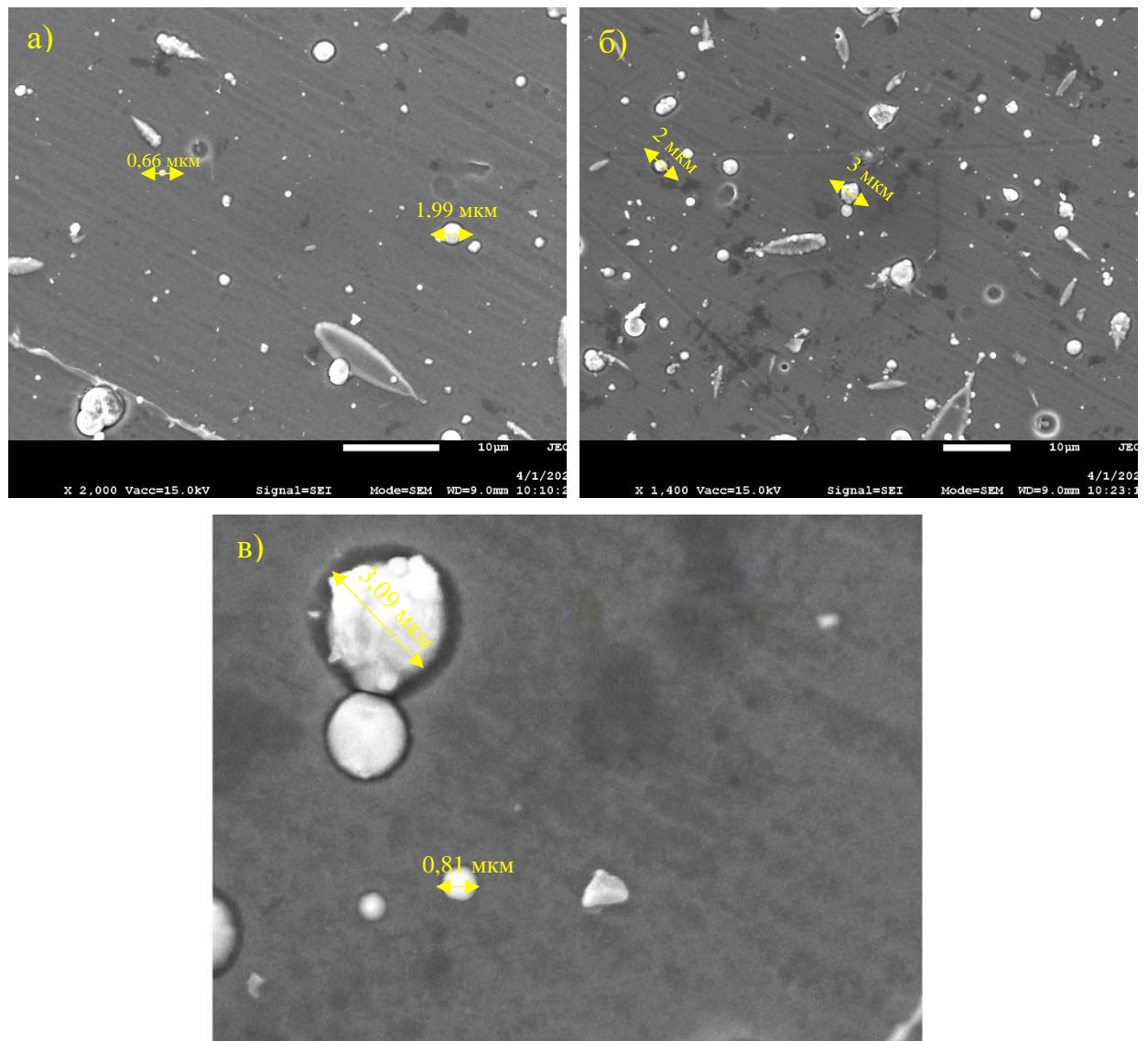


Рисунок 3.3 - Мікрозображення поверхні зразка TiAlNb(N)

Було виміряно розмір мікрокрапельної фракції . На рисунку 3.1 можна побачити об'єкти з розмірами від 1,35 мкм до 32,4 мкм, а на зображенні зразку з нітридом (рисунок 3.3) розмір зменшився в середньому до 2 мкм. Наявність крапель фракції стала менша через те, що зразок, в якому міститься азот має меншу крапельну фракцію. Ймовірним фактором, який призводить до їх утворення, є нерівномірне розсіювання окремих областей покриття на поверхні під дією іонного бомбардування під час його осадження. При

утворенні нітриду отримуємо більш рівну морфологію з меншою кількістю залишків.

Скориставшись приставкою на мікроскоп провели дослідження елементного складу з поверхні покриттів. Було виконано інтегральне дослідження з ділянок зображень, а також дослідили окремі краплі.

Було проведено декілька аналізів покриттів для більш точних результатів. Спектр 1 та 2 (рисунок 3.4) взяті з різних ділянок покриттів і таким чином можна побачити, що в нас немає суттєвої розбіжності між значеннями в різних місцях на поверхні.

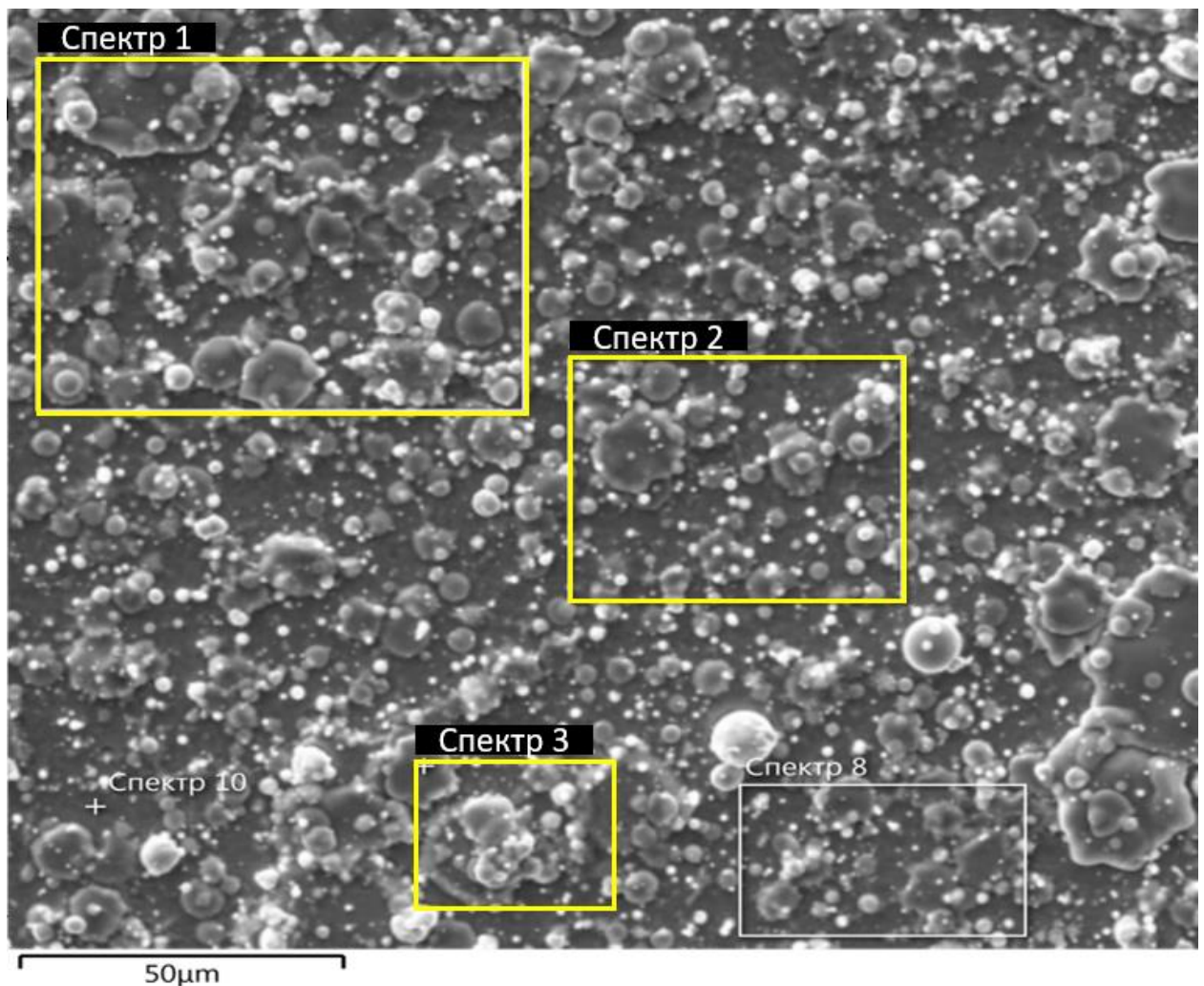


Рисунок 3.4 – СЕМ зображення поверхні TiAlNb покриття

Спектр 3 (рисунок 3.4) має відношення до аналізу мікрокрапельної фракції на поверхні покриття, яка є результатом вакуумно-дугового осадження, який генерує мікрокрапельну фракцію.

На рисунку 3.5 наведено результати дослідження елементного складу TiAlNb в результаті якого отримали, що покриття складається з 72,61 ат% Ti, 16,86 ат% Al та 10,53 ат% Nb на спектрі 1. Дані про склад покриття в спектрах 1, 2 і 3 для TiAlNb наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Елементний склад TiAlNb покриття на різних спектрах

Спектр 1		
Елемент	Тип лінії	Атом %
Al	К-серія	16,86
Ti	К-серія	72,61
Nb	L-серія	10,53
Всього		100,00
Спектр 2		
Елемент	Тип лінії	Атом %
Al	К-серія	17,72
Ti	К-серія	71,93
Nb	L-серія	10,35
Всього		100,00
Спектр 3		
Елемент	Тип лінії	Атом %
Al	К-серія	6,59
Ti	К-серія	75,18
Nb	L-серія	18,23
Всього		100,00

Порівнюючи дані, можемо встановити, що мікрокрапельна фракція відповідає загальному складу покриттів.

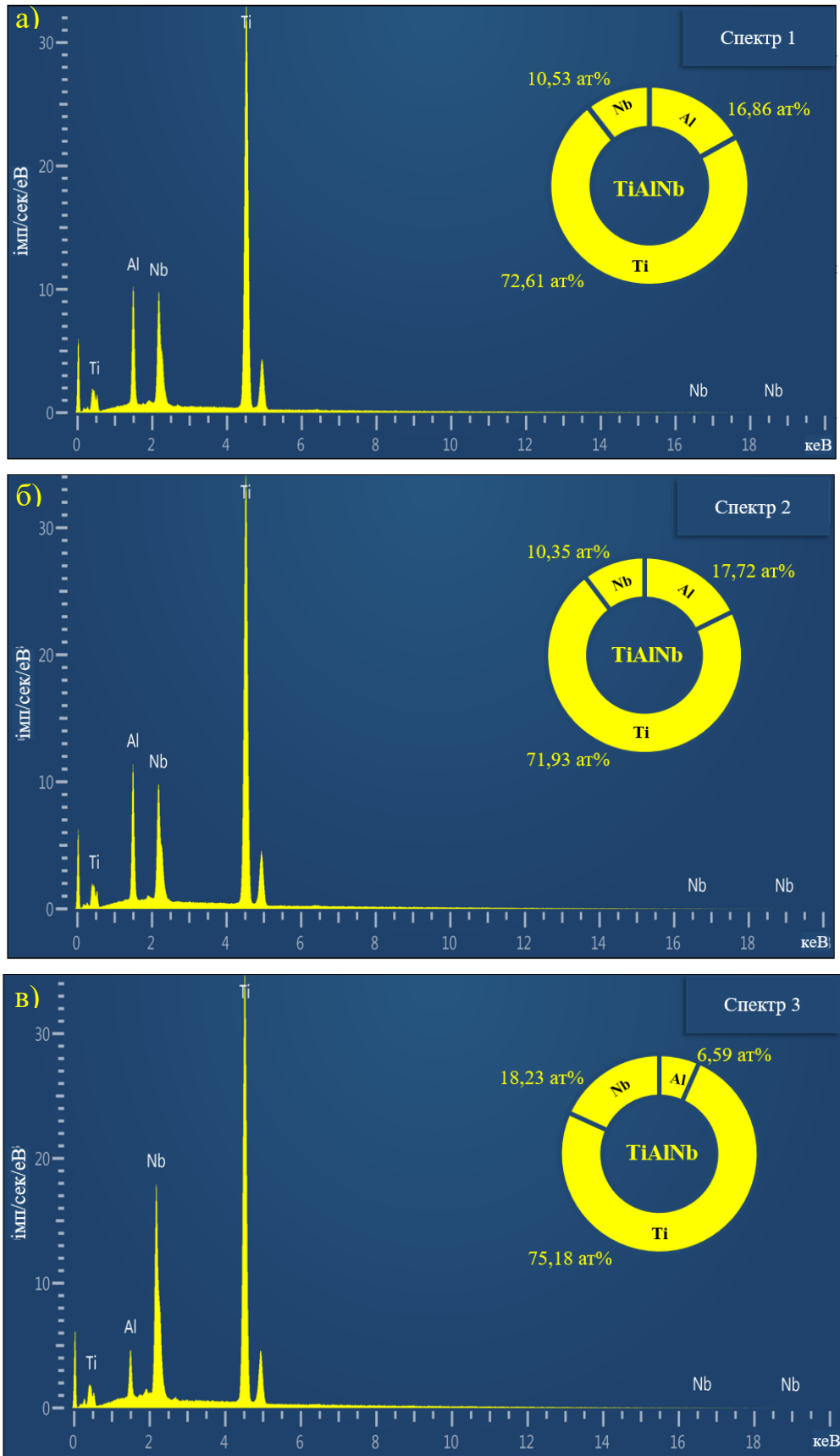


Рисунок 3.5 – Энергодисперсійний спектр покриття TiAlNb на різних ділянках зразка

Аналогічне дослідження проведено для зразка 2 (TiAlNb(N)). Результати у вигляді рентгенограми представлені на рисунку 3.6 та в таблиці 3.3.

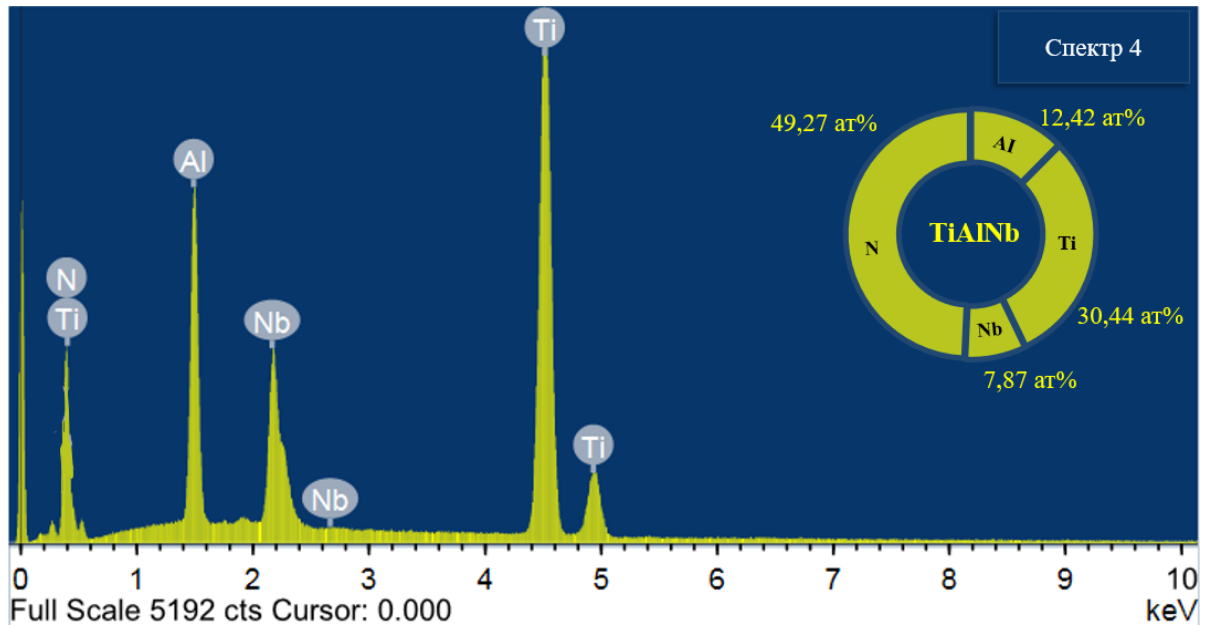


Рисунок 3.6 - Енергодисперсійний спектр покриття TiAlNb(N) на різних ділянках зразка

Таблиця 3.3 - Елементний склад TiAlNb(N) покриття відповідно до енергодисперсійних спектрів

Спектр 4		
Елемент	Тип лінії	Атом %
Al	K-серія	12,42
Ti	K-серія	30,44
Nb	L-серія	7,87
N	K-серія	49,27
Всього		100,00

3.2 Фазовий аналіз та аналіз мікроструктури покриттів

На рисунку 3.7 представлені рентгенограми, які є результатом дослідження шляхом рентгеноструктурного аналізу поверхні зразків TiAlNb.

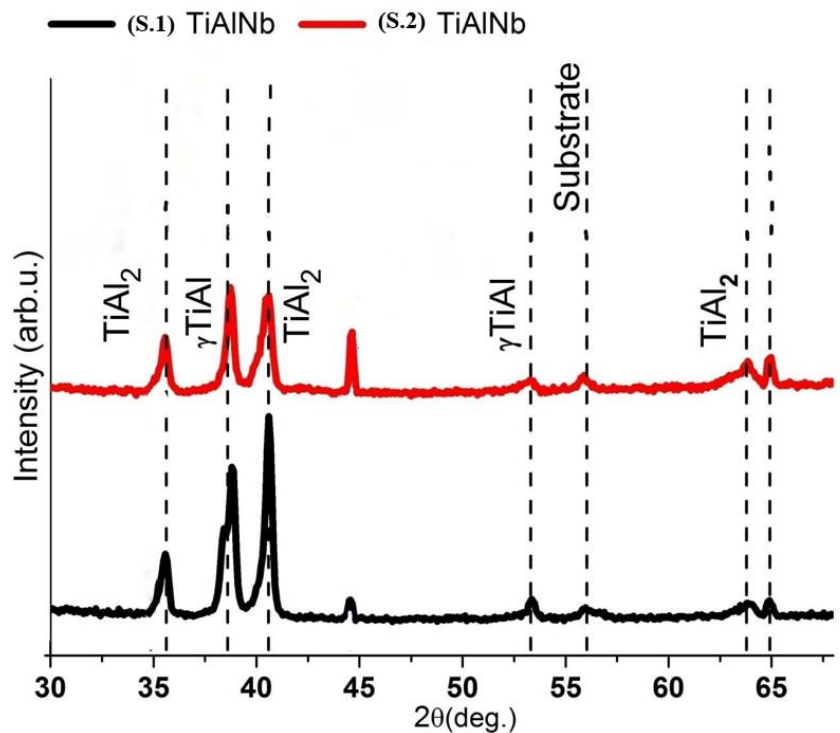


Рисунок 3.7 – Рентгенограма покриття TiAlNb (спектри 1 і 2)

В об'ємі покриття TiAlNb гетерогенна фаза утворена інтерметалічними фазами γ -TiAl, fcc TiAl₂.

На рентгенограмі зразка 1 можна чітко побачити суперпозицію піків γ -TiAl при $2\theta=38,80^\circ$.

Для зразка 1 зростання потенціалу підкладки до напруги $U_b = -200\text{В}$ призводить до зростання концентрації ніобію в покритті у порівнянні зі зразком 2.

За результатами досліджень структурно-фазового аналізу встановлено, що Nb займає ті ж самі позиції в решітці, що і атоми Ti в системі Ti₃Al та TiAl, тому піки при величині $2\theta=44,6^\circ$ та $2\theta=64,9^\circ$ можуть належати до TiAl(Nb).

На рисунку 3.8 представлені результати дослідження методом рентгеноструктурного аналізу поверхні зразка TiAlNb(N).

На спектрі покриття (рисунок 3.8) позначено пік, що відповідає твердому розчину (200) TiAl(Nb)N.

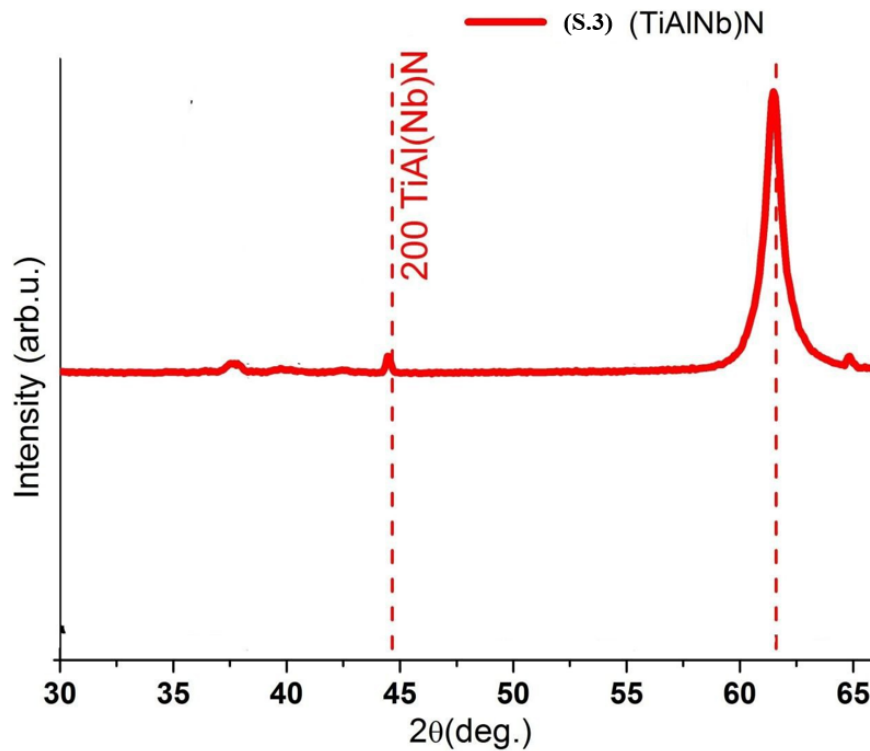


Рисунок 3.8 - Рентгенограма покриття TiAlNb(N)

Загальний вигляд спектрів без чітких піків і їх низька інтенсивність свідчить про те, що покриття має низьку кристалічність.

Значення уширення на напіввисоті були визначенні з допомогою пакету програм Origin Pro для підвищення точності обчислень.

Розмір областей когерентного розсіювання (ОКР) та рівень мікродеформації зразків було обчислено за інтегральною півшириною ліній з використанням методу Вільямсона-Холла:

$$\beta = \frac{\lambda}{D \cos(\theta)} + 4\varepsilon \operatorname{tg}(\theta) \quad (3.1)$$

де β – ФВЧ;

λ – довжина хвилі випромінювання;

D – розмір кристалітів;

θ – кут дифракції;

ε – рівень мікродеформацій.

Результати оцінки розмірів кристалітів та мікродеформацій в покриттях наведені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Результати оцінки мікроструктурних характеристик багатоелементних покриттів серії TiAlNb

Кількість зразків/піків	Положення піку 2θ	Розмір кристалітів D , нм	Мікродеформації $\varepsilon \cdot 10^2$	Ідентифікована фаза
2.1	35.54	17.4	0.39	TiAl ₂
2.2	38.73	13	0.48	γ -TiAl
2.3	40.58	19.3	0.31	TiAl ₂
3.1	35.62	5.6	1.21	TiAl ₂
3.2	38.73	17.6	0.36	γ -TiAl
3.3	40.45	11.8	0.51	TiAl ₂
5	44.45	35.7	0.16	(200) TiAl(Nb)N

Фаза TiAl₂ у зразку 2 набуває високих значень мікродеформації, що пояснюється наявністю ізоморфного заміщення атомів Ti на атоми Nb, які прагнуть займати однакові позиції.

ВИСНОВКИ

Під час написання кваліфікаційної роботи були розглянуті бінарні покриття на основі перехідних металів, а також їх нітриди та оксинітриди. Встановлено доцільність подальшого вдосконалення фізико-механічних властивостей конденсатів та актуальні методи дослідження їх характеристик.

Проаналізовано особливості методу вакуумно-дугового осадження, який використовувався для нанесення тонких плівок матеріалу на поверхню. Вакуумно-дугове осадження або осадження на холодному катоді є перспективним методом отримання покриттів з високою адгезією, яка досягається високою енергією потоку частинок. До переваг цього методу можна віднести швидкодню, що робить цей метод привабливим для впровадження у промислове виробництво.

На основі виконаного літературного аналізу був проведений синтез і дослідження морфології та фазового складу TiAlNb та (TiAlNb)_N покриттів отриманих методом вакуумно-дугового осадження. Було встановлено, що (TiAlNb)_N зразки демонструють меншу шерсткість поверхні через низьку кількість макрокрапельної фракції. (TiAlNb)_N є перспективними покриттями для впровадження у виробництво для різально-свердлильного інструменту, а також для декоративних і захисних цілей.

Під час підготовки кваліфікаційної роботи було отримано важливі навички роботи з електронним мікроскопом та дифрактометром, як сучасними інструментами для характеристики твердих тіл.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. J. Probst, U. Gbureck, R. Thull «Binary nitride and oxynitride PVD coatings on titanium for biomedical applications», Department of Functional Materials in Medicine and Dentistry, University of Würzburg, 2001: pp. 226-233;
2. Ruda, H. R. and Razeghi, M. (Eds.) Handbook of Nitride Semiconductors and Devices, 2008;
3. J. Gerth, U. Wiklund «The influence of metallic interlayers on the adhesion of PVD TiN coatings on high-speed steel», 2008, pp.885-892;
4. C. Nordling, J. Osterman, Physics Handbook for Science and Engineering, Studentlitteratur, 1980/1999.
5. VDI Guideline 3198, VDI-Handbuch für Betriebstechnik, Teil 3, Verein "Deutscher Ingenieure, Dusseldorf, August, 1992 - 7 p.;
6. Wei, Y., Fu, R.K.Y., eds. Vacuum Arcs: Theory and Applications. New York: Springer, 2003;
7. A. Anders. Cathodic Arcs. Springer Science Business Media, New York, 2008 - 540 p.;
8. А.А. Андреев, Л.П. Саблев, С.Н. Григор'єв, Вакуумно-дугові покриття, Фізико-технічний інститут, Харків, 2010.
9. А. В. Таран, І. Є. Гаркуша, В. С. Таран, О. І. Тимошенко, І. О. Місірук, С. П. Романюк, Т. С. Скобло, Т. В. Мальцев, Отримання та характеристика покриттів ZRN і ZRCN методом СА-PVD на високовуглецевій інструментальній сталі аісі d3, Високотемпературна обробка матеріалів, 2020.
10. Я. О. Кравченко, І. Є. Гаркуша, А. В. Таран та інші, Розробка гідрофільних NbCuSi(N) та TiAlNb(N) покриттів, як нова стратегія модифікації медичних імплантатів.
11. Центр колективного користування науковим обладнанням «Лабораторія матеріалознавства геліоенергетичних, сенсорних та наноелектронних систем» URL: <https://sumdu.edu.ua/uk/science/science-info/scientific-infrastructure/scientific-centers-collective-use/ccse.html> (дата звернення 24.05.2023).

12. Перехрестов В. І. Практичні методи електронної мікроскопії : навч. посібник. Суми: Сумський державний університет, 2014 - 241 с.
13. Д. Сіндо, Т. Оікава. Аналітична просвічуюча електронна мікроскопія, М.: Техносфера, 2006 - 255с.
14. А. В. Гільчук, С. А. Смирнов, Локальні методи досліджень: Методичні вказівки до практичних занять [Електронний ресурс], КПІ ім. Ігоря Сікорського, Київ, 2020 - 32 с.
15. С. І. Мудрий, Ю. О. Кулик, А.С. Якимович, Рентгеноструктурний аналіз у матеріалознавстві: навч.-метод. посіб, Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2017 - 114с.
16. Y.S.Touloukian, Thermophysical Properties of Matter, Thermal Expansion of Nonmetallic Solids, 1977.
17. І.І. Аксьонов, І.І. Коновалов, В.Г. Падалка, В.М. Хороших, В.Г. Брень. Дослідження ерозії катоду стаціонарної вакуумної дуги: Препринт ХФТІ 84 – 6. М.: ЦНПАтомінформ, 1984 - 23 с.