

06

Исследование структуры градиентных покрытий системы Ti–Al–Si–N

© С.В. Овчинников,¹ А.Д. Коротаев,² Ю.П. Пинжин¹

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
634021 Томск, Россия

² Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050 Томск, Россия
e-mail: ovm@spti.tsu.ru

(Поступило в Редакцию 30 июля 2014 г.)

С использованием методов просвечивающей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа выполнено исследование изменения микроструктуры, напряжений и элементного состава в тонких фольгах на поперечных сечениях градиентного покрытия системы Ti–Al–Si–N. Показано, что с ростом по толщине покрытия концентрации легирующих нитрид титана элементов его структура меняется от столбчатых зерен субмикронного размера к нанокристаллическим зернам. Для отмеченных структурных состояний установлено изменение величин структурных характеристик (параметр и изгибы-кручения кристаллической решетки, размеры кристаллов и тип внутривзеренной дефектной структуры) и уровня остаточных напряжений. Обнаружено изменение величины и знака остаточных напряжений при смене типа структурного состояния.

Введение

Одним из перспективных направлений синтеза функциональных покрытий, например износостойких и защитных покрытий режущего инструмента, является создание градиентных по составу композиций [1]. Полученные к настоящему времени результаты практического применения таких покрытий [2,3] свидетельствуют о возможности кратного (до 10 раз) повышения стойкости режущего инструмента. Высокие характеристики показывают градиентные покрытия и в традиционных скрэтч и трибологических тестах [4–6].

Как обсуждается в отмеченных работах, факторами, определяющими повышение характеристик градиентных покрытий являются рост их адгезии за счет уменьшения различия физико-механических свойств подложки и покрытия, перераспределения остаточных напряжений в покрытии, рост прочности покрытия ввиду создания гетерофазной или слоистой структуры и снижения сил трения на его поверхности за счет наличия в поверхностном слое высокой объемной доли антифрикционной фазы (типа углерода, диалкогенидов Mo, W). Конечно, действие этих факторов при наличии соответствующих условий их реализации несомненно, что подтверждается как теоретическими расчетами, так и практическими измерениями [7,8].

Вместе с тем очевидно, что отмеченные факторы связаны с особенностями микроструктуры и для наиболее эффективной их реализации в конкретных условиях эксплуатации необходимо формирование соответствующего структурного состояния, а также возможностей его изменения в используемой для осаждения покрытий системе элементов. В этой связи необходимо отметить, что работ по исследованию структурного состояния градиентных покрытий с использованием прямых методов анализа, в частности электронной микроскопии, относительно немного [4,9–12].

В отмеченных работах исследованы, главным образом, фазовые превращения (из структурных характеристик отмечается лишь изменение формы и размеров кристаллов — областей когерентного рассеивания) в относительно „простых“, не многоэлементных системах за счет создания градиента азота [4,9] или азота с углеродом [3,11], либо одного из фазообразующих элементов (Cr, Al [8,12]) при его достаточно широкой растворимости в покрытиях на основе нитрида титана. Такой подход не позволяет как сформировать многофазную систему, так и определить изменение величин структурных параметров в зависимости от концентрации легирующих элементов. В этой связи и ввиду широкого использования аналогичных по составу однослойных покрытий представляет интерес исследование покрытий с градиентами элементов, которые могут эффективно менять структуру, фазовый состав, прочностные и трибологические свойства покрытий. В качестве соответствующей этим условиям в настоящей работе использована система Ti–Al–Si–N, изменения структуры градиентных (градиент по толщине концентраций Al и Si) покрытий которой изучены с использованием методики темнопольного электронно-микроскопического анализа на поперечных сечениях тонких фольг.

Экспериментальная методика

Покрытия системы Ti–Al–Si–N получены реактивным магнетронным распылением мишеней Ti (сплав VT1-0) и сплава Al–Si (силумин, содержащий около 12 at.% Si) в среде аргона и азота в условиях асистирирования двух источников газовой (азотной) плазмы на подложки из молибдена, твердого сплава T15K6 при их планетарном вращении со скоростью 12 оборотов в минуту при соотношении потоков аргона и азота 3:1. Перед осаждением подложки были электролитически

(механически) полированы с последующей ультразвуковой очисткой в этиловом спирте. Затем последовательно проводились: очистка и нагрев поверхности подложки ионами аргона при потенциале смещения $U_s = -350$ V, осаждение подслоя титана с его азотированием в газовом разряде азота при отрицательном смещении на подложке 6 kV.

Покрyтия получены при импульсном (частота и длительность импульсов 10 kHz и 50 μ s соответственно) потенциале смещения $U_s = -200$ V, температуре осаждения $\sim 180^\circ\text{C}$. Мощности работы источников питания магнетронов составили для мишени титана — 1.8 kW, сплава Al–Si — в диапазоне от 0.2 до 1.40 kW и газовых источников азота около 0.7 kW. Сначала в течение 30 min на азотированный подслоя титана было выполнено осаждение TiN, на который в дальнейшем напыляли слои легированного покрытия с меняющимися концентрациями элементов за счет роста мощности распыления мишени силумина на 0.1 kW каждые 5 min. Синтез слоя с наибольшей мощностью распыления силумина был выполнен в течение 1 h. Соответственно росту мощности распыления мишеней возрастала скорость натекания азота. Общее время осаждения и толщина покрытия вместе с подслоем составили 150 min и около 1.9 μ m соответственно.

Микрорентгеноспектральный анализ элементного состава и структурные исследования покрытий выполнены методами электронно-микроскопического анализа с использованием электронных микроскопов Philips SEM-515, Philips CM-12 Томского материаловедческого центра коллективного пользования ТГУ и JEM-2100 ЦКП „Нанотех“ ИФПМ СО РАН.

Результаты

На основе приведенных данных о времени осаждения слоев с различной мощностью распыления мишени сплава Al–Si (или измеренных по глубине концентраций легирующих элементов) можно сделать оценку толщин различных слоев покрытия. Эта оценка показывает, что слой TiN находится на расстоянии до 400 nm от поверхности подложки, легированный слой с изменяющейся концентрацией элементов — на расстояниях до 1050 nm и слой с постоянной концентрацией элементов — от 1050 nm до поверхности покрытия.

Результаты измерений элементного состава на массивных образцах, т.е. усредненные по толщине покрытий, дают значения концентраций: Ti — 24.6%, Al — 25.3%, Si — 2.2%, N — 47.9% (at.%). Как видно, соотношение элементов близко к стехиометрическому составу соединения (Ti, Al, Si)N, формирование которого подтверждается картинами микродифракции от однофазного твердого раствора со структурой B1 как в поверхностном слое (рис. 1, a), так и по всей толщине покрытия. Очевидно, отклонения от стехиометрии указанного соединения не могут выходить за область его гомогенности и, вероятно, меньше по величине

в сравнении с приведенными данными из-за уменьшения содержания в твердом растворе элементов, соответствующих металлической подрешетке, во-первых, вследствие сегрегации нерастворимых в равновесных условиях и малорастворимых в условиях осаждения элементов (кремния, алюминия) по границам растущих кристаллов [13,14]; во-вторых, наличие в подслое незначительной доли α -Ti, не прореагировавшей с азотом [15]. В этой связи ввиду известных проблем с определением концентрации легких элементов методом микрорентгеноспектрального анализа концентрации элементов в металлической подрешетке выводятся из соотношений соответствующих элементов, полученных методом полуколичественного микрорентгеноспектрального анализа, путем нормировки их к стехиометрии соединения TiN.

Как оказалось, концентрации легирующих элементов, измеренные микрорентгеноспектральным анализом на поперечных сечениях тонких фольг, в областях, соответствующих росту мощности распыления мишени из силумина, монотонно возрастают (рис. 1, b, c) подобным образом для Al и Si по крайней мере до расстояний, соответствующих верхней границе области перехода из субмикро- в нанокристаллическое состояние (~ 950 nm). Обнаруживаемые различия в распределении данных элементов при больших расстояниях от подложки связаны с поведением концентрации кремния — ее падением и резким ростом в нанокристаллической области, смежной с переходной. В настоящее время у авторов нет экспериментальных данных, позволяющих дать однозначное объяснение отмеченному различию. Вероятно, оно может быть обусловлено изменением скорости распыления кремния при завершении формирования его сегрегаций по границам растущих кристаллов и образованием прослойки фазы SiN_x . В этой связи нужно отметить относительно (к алюминию) более высокое содержание кремния в нанокристаллической области в сравнении с субмикрораспространенной. Вместе с тем в поверхностном нанокристаллическом слое наблюдается осциллирующий характер поведения концентраций обоих элементов.

Как уже отмечалось, использованные в данной системе легирующие элементы обладают ограниченной растворимостью в покрытиях на основе нитрида титана, синтезированных PVD (Physical vapour deposition) методами. Причем выделение одного из них (Si) по границам растущих кристаллов приводит к изменению механизма роста и измельчению структуры покрытия до нанозеренного состояния [13,14]. Эта закономерность качественно подтверждается в нашем случае при исследовании изменения макроструктуры роста покрытий на поперечных изломах (рис. 2, a). Гладкая поверхность излома в верхней части покрытия (стрелка 1) свидетельствует о более высокодисперсной структуре в сравнении со слоем, близким к подложке, где выражен рельеф (стрелка 2), который может быть характерным для столбчатой структуры покрытия.

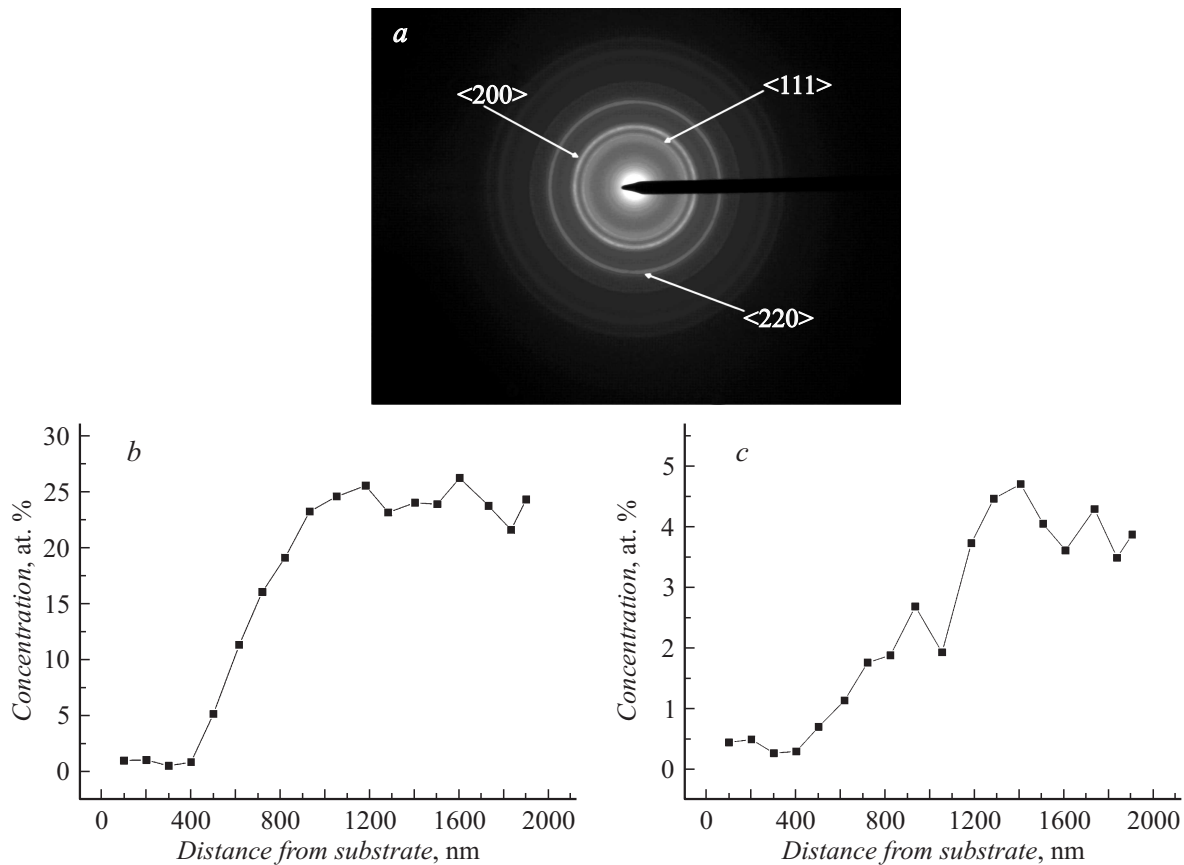


Рис. 1. Картина микродифракции поверхностного слоя (*a*) и графики зависимости изменения по толщине покрытия концентрации легирующих элементов — Al (*b*) и Si (*c*).

Более содержательное и убедительное свидетельство рассматриваемого изменения структуры было получено при электронно-микроскопическом (на просвет) исследовании микроструктуры поперечных сечений покрытий. В частности, на рис. 2, *b* отмечены характерные типы структур роста — со столбчатыми зернами субмикроразмерных размеров (не более $0.2\text{--}0.3\ \mu\text{m}$), нанокристаллическими равноосными зернами и переходная область между ними. Таким образом, данные покрытия имеют комбинированную структуру, сочетающую субмикро- и нанокристаллическое состояния, что может быть полезным для регулирования механических свойств покрытия изменением соотношения объемных долей его структурных компонент. В частности, изученное покрытие имеет значение микротвердости около 33 GPa, которое выше твердости нелегированного нитрида титана (обычно около 25 GPa [3,10]), но ниже, чем у сверхтвердых покрытий данной системы [13].

Как показано на рис. 2, *c* изменение периода решетки нитрида титана в зоне покрытия со столбчатыми зернами имеет немонотонный характер с максимальными значениями периода от границы сопряжения покрытия с азотированным подслоем до расстояния, примерно соответствующего толщине нелегированного нитрида титана ($\sim 400\ \text{nm}$). С ростом концентраций легирующих элементов параметр решетки уменьшается. Значения

параметра решетки, близкие к табличным величинам параметра нелегированного нитрида титана, наблюдаются в диапазоне расстояний 650–750 nm, тогда как при большем удалении от поверхности подложки, в нанокристаллической области, смежной с переходной, период решетки еще дополнительно уменьшается на $\sim 0.007\ \text{nm}$.

Исследование структуры в субмикроразмерной области градиентного покрытия выявило следующие ее особенности. Во-первых, вплоть до переходной зоны обнаруживается конкурентный характер роста столбчатых зерен, выраженный в изменении размеров столбчатых кристаллов по толщине покрытия (см. соответствующие стрелки 1 (кристалл не в отражающем положении, его диаметр уменьшается с ростом толщины) и 2 (кристалл в отражающем положении, его диаметр увеличивается с ростом толщины) на рис. 3, *a*) и наличии текстурных компонент ориентации на картинах дифракции столбчатой структуры (рис. 3, *b*). Расчет картины дифракции показывает наличие двух осей зон — типа $\{100\}$ (более яркие рефлексы $\langle 200 \rangle$) и $\{110\}$ (рефлексы $\langle 111 \rangle$), причем темнопольное изображение (рис. 3, *a*) получено в отражении текстурной компоненты $\{100\}$.

Во-вторых, внутриверная структура образована сеткой дислокаций, распространяющихся под высокими ($\sim 80^\circ$) углами к границам кристаллов при расстояниях

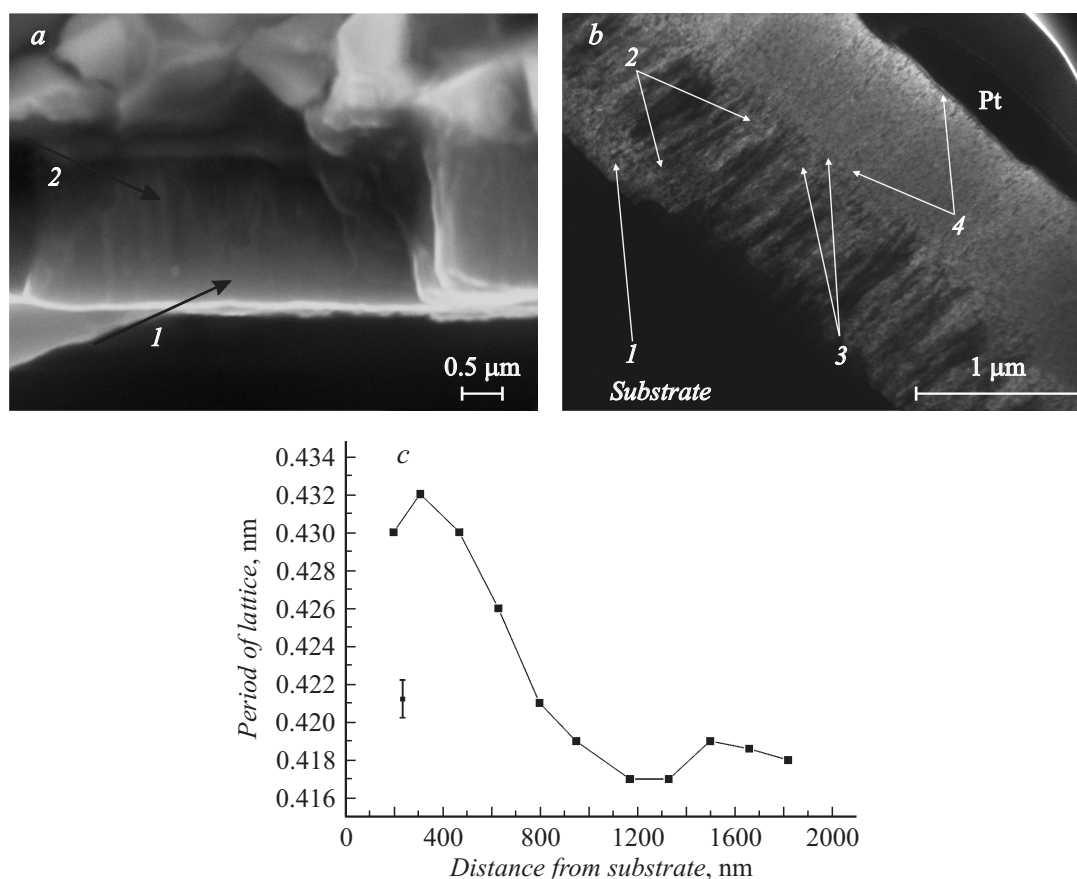


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения поперечных сечений покрытий на отражение (*a*, излом) и просвет (*b*, стрелка 1 указывает азотированный подслои, стрелки 2 — границы субмикроструктурной структуры, стрелки 3 — границы переходной области, стрелки 4 — границы нанокристаллической области); *c* — график зависимости периода решетки легированного нитрида титана от расстояния от поверхности подложки.

между ними $\sim 10\text{--}15\text{ nm}$, что соответствует скалярной плотности дислокаций $\sim (4\text{--}10) \cdot 10^{11}\text{ cm}^{-2}$. Как показывает темнопольный электронно-микроскопический анализ изгиба—кручения кристаллической решетки, в дислокационной структуре формируется избыточная плотность дислокаций одного знака (ρ_{\pm}), величина которой определяется из известного соотношения [16,17]:

$$\rho_{\pm} = \chi_{21}/b, \quad (1)$$

где χ_{21} — компонента тензора изгиба—кручения, связанная с изгибом плоскостей, перпендикулярных электронному пучку, b — вектор Бюргера.

Например, на рис. 3, *c*, *d* приведены темнопольные изображения структуры, иллюстрирующие движение контура экстинкции при наклоне фольги. Контур смещается справа—налево и сверху—вниз к точке, отмеченной стрелкой 1, при наклоне фольги на $\Delta\varphi \approx 0.5^\circ$ на расстояние (r) около 7 nm, что соответствует величине $\chi_{21} = \Delta\varphi/r = 0.5^\circ/7\text{ nm} \approx 70^\circ/\mu\text{m}$ и $\rho_{\pm} \approx 4 \cdot 10^{11}\text{ cm}^{-2}$. Измерения и оценки, аналогичные приведенной выше, показывают, что локальные квазинепрерывные изгибы—кручения кристаллической решетки не меняются существенно по толщине покрытия в

субмикроструктурной области, оставаясь на уровне $(60\text{--}70)^\circ/\mu\text{m}$.

Вместе с тем в участках, смежных с переходной в нанокристаллическое состояние областью, меняется характер дислокационной структуры в кристаллах — исчезают длинные сегменты дислокаций, увеличивается плотность дислокационных сплетений (отмечены стрелками на рис. 3, *e*). Наряду с этим более четко выделяется в сравнении с участками ближе к подложке более масштабная малоугловая фрагментация (фрагменты с разориентировкой порядка 0.5° показаны на рис. 3, *f* стрелками 1) с размерами фрагментов несколько десятков нанометров, часть таких фрагментов вытянута в направлении роста покрытия. Кроме того, появляются отдельные малоугловые границы с большими углами переориентации, наклонные и перпендикулярные к направлению роста (отмечены стрелками 2 на рис. 3, *f*), которых практически нет на расстояниях 400–500 nm от поверхности подложки.

Переходная от субмикроструктурной к нанокристаллической структуре зона, обнаруживаемая на расстояниях от поверхности подложки $\sim 750\text{--}950\text{ nm}$ при концентрациях кремния от 1.9 до 2.65 at.%, выделяется по росту в

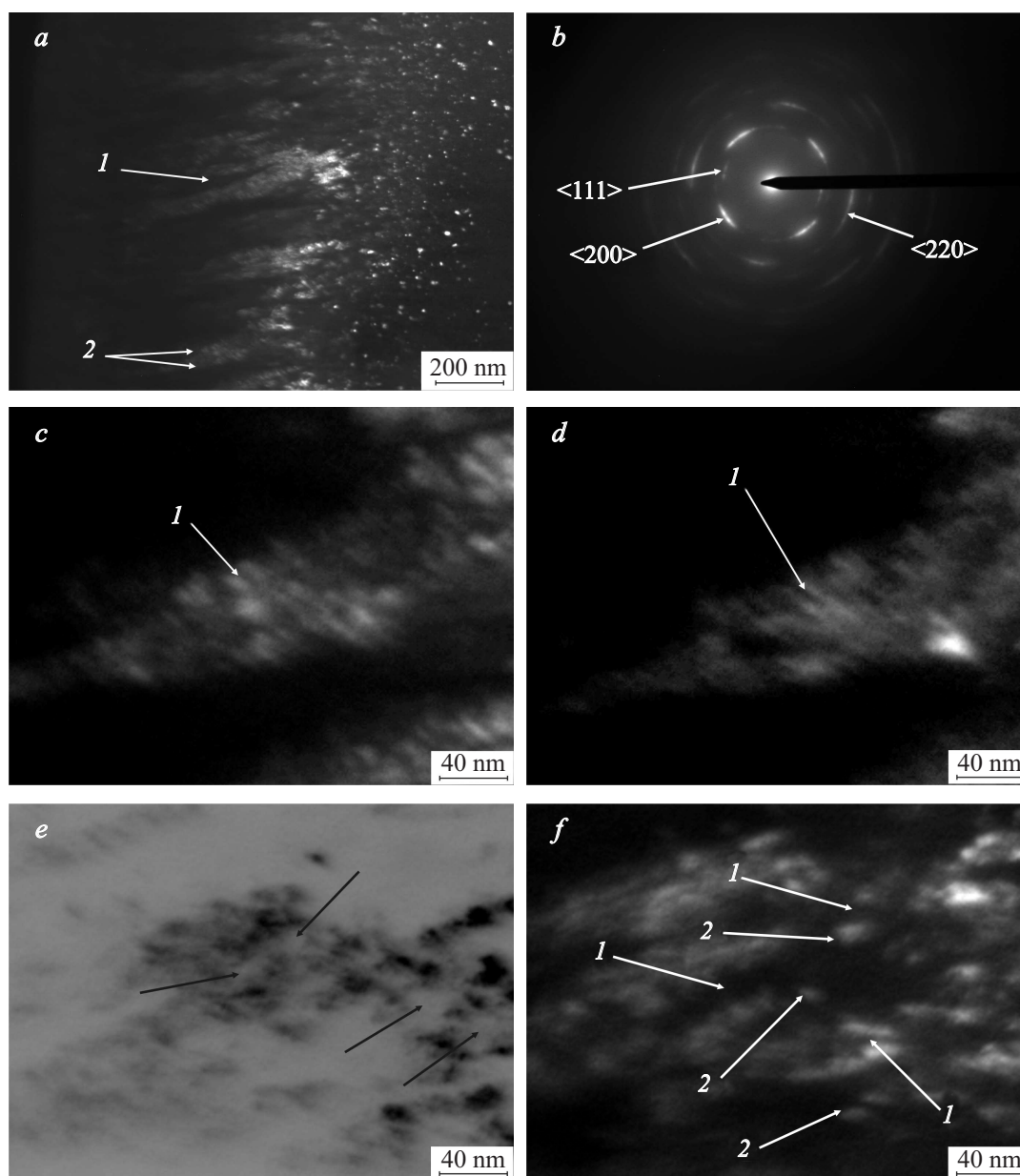


Рис. 3. Картина микродифракции (*b*) и темнопольные изображения структуры покрытия в субмикроструктурной области (*e* — негатив, остальные пояснения в тексте).

ней плотности малоугловых границ, вытянутых в направлении поверхности покрытия, т.е. формированию наностолбчатой структуры (рис. 4, *a*, отдельные столбчатые кристаллы отмечены стрелками) с диаметрами столбов 10–20 нм. В данной структуре границы вдоль направления роста и обнаруживаемые в верхней части данной области поперечные к ним границы являются малоугловыми с величиной одной из горизонтальных составляющих разориентировки не более 3° . Последние разбивают вытянутые субзерна на малоугловые фрагменты длиной 20–60 нм.

При удалении от поверхности подложки еще на расстоянии 150–200 нм в описанной структуре увеличивается примерно в 2–3 раза плотность малоугловых

границ. На остальной части нанокристаллической области покрытия изменение средних размеров кристаллов незначительно, в пределах 5 нм с минимальным значением ~ 8.5 нм на расстоянии около 1500 нм от поверхности подложки. Но в данном случае в отличие от переходной зоны и смежных с ней участков на большей части границ фрагментов одна из горизонтальных компонент вектора разориентировки достигает величин не менее $(5-6)^\circ$, так что темнопольное изображение (рис. 4, *b*) показывает типичную нанокристаллическую структуру (стрелки 1, 2 показывают ее отдельные кристаллы), лишь в отдельных областях которой обнаруживаются крупные кристаллы размером до 40–50 нм (стрелки 3, 4). В этой связи интересно

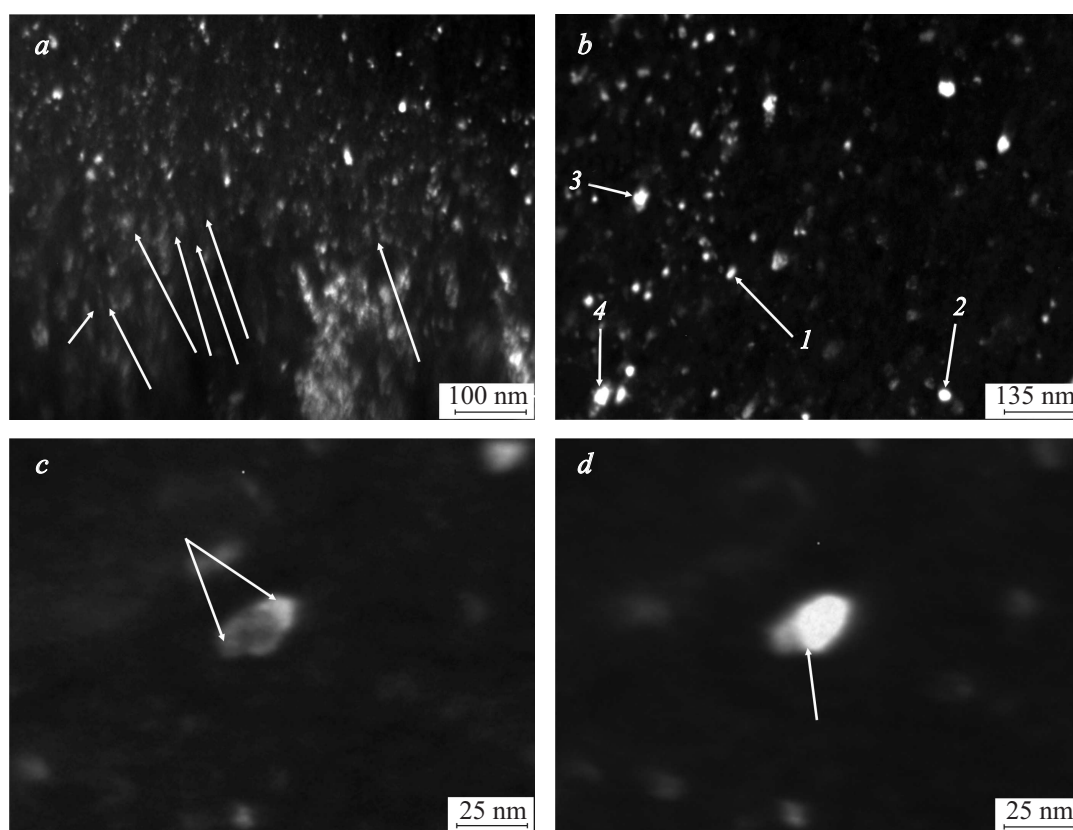


Рис. 4. Темнопольные изображения структуры переходной области (а), нанокристаллической области (b) и отдельного нанокристалла (с, d) при углах наклона гониометра 0° (с) и 1° (d).

отметить, что параметр решетки легированного нитрида титана в нанокристаллической области также меняется немонотонно в интервале $0.417\text{--}0.419\text{ nm}$, достигая наибольшего значения примерно на том же расстоянии от поверхности подложки (рис. 2, b), где наблюдается наименьший размер кристаллов (областей когерентного рассеивания).

Для нанокристаллической области с использованием методики темнопольного электронно-микроскопического анализа были выполнены измерения изгиба–кручения кристаллической решетки в отдельных нанокристаллах (рис. 4, с, d). Как видно, при сопоставлении указанных темнопольных изображений контур экстинкции при наклоне на 1° смещается справа–налево и сверху–вниз на расстояние порядка 10 nm , что соответствует величине изгиба кристаллических плоскостей, перпендикулярных электронному пучку, $\chi_{21} = 1^\circ/10\text{ nm} \approx 100^\circ/\mu\text{m}$. Сопоставление результатов аналогичных измерений в участках на различном расстоянии от поверхности подложки показывает, что, во-первых, при переходе от субмикро- к нанокристаллической области средние значения изгиба–кручения решетки возрастают на $30\text{--}40\%$, во-вторых, их изменения качественно подобны изменению размеров кристаллов в нанокристаллической области, т.е. изгибы–кручения уменьшаются, как и размеры кристаллов, с приближением к поверхности покрытия. В то же время эти изменения носят

осциллирующий характер, качественно коррелируя с зависимостью концентрации кремния в поверхностных слоях нанокристаллического слоя (рис. 1, с).

Исследование изгиба–кручения решетки в отдельных кристаллах показывает его сложный, неоднородный по сечению характер. Вместе с тем в отдельных относительно крупных ($25\text{--}30\text{ nm}$) кристаллах можно выделить квазинепрерывные и дискретные разориентировки его отдельных фрагментов величиной до 1° , одна из которых отмечена на рис. 4, d стрелкой. Характерным примером таких разориентаций решетки внутри кристалла является различие ориентаций его центра и приграничных областей (см. стрелки на рис. 4, с, показывающие приграничные области в отражающем положении). В этой связи, как показывают результаты измерения изгиба отражающих кристаллических плоскостей, параллельных плоскости роста покрытия, такой изгиб в $2\text{--}3$ раза выше в периферийной части кристаллов. Типичные значения указанного изгиба составляют $\sim (40\text{--}50)^\circ/\mu\text{m}$ и до $150^\circ/\mu\text{m}$ для центра и приграничных областей соответственно.

Обсуждение результатов

В целом представленные результаты показывают нелинейный характер изменения величин структурных

параметров (в том числе и их соотношения с условиями осаждения) по толщине градиентного покрытия и их взаимовлияние. Для изменения концентрации легирующих элементов по толщине необходимо отметить следующее. Как видно из рис. 1, *b, c*, отличные от нуля значения концентраций кремния и алюминия обнаруживаются как на границе раздела слоев азотированный подслои α -Ti–TiN, так и в самом слое нитрида титана, т.е. на расстоянии несколько сотен нанометров от начала области, легированной Al и Si. Согласно имеющимся в настоящее время данным [13,18] о диффузионной подвижности легирующих элементов в нитриде титана при использованной температуре осаждения, диффузионные длины алюминия и кремния будут много меньше указанного расстояния. Поэтому определенное в точках на расстоянии до 400–450 nm от поверхности подложки содержание Al и Si (до 0.6 и 0.3 at.% соответственно) является артефактом, связанным, вероятно, с перепылением части материала покрытия при получении фольги методом фокусированного ионного пучка.

Приведенное рассмотрение взаимовлияния структура–элементный состав показывает, что оно не носит пороговый характер для формирования зерен наноразмера. Данный эффект первоначально имеет место при формировании наностолбчатой структуры, что, с нашей точки зрения, обусловлено активацией поверхностной диффузии кремния ионно-плазменным потоком, поскольку объемная диффузия данной примеси должна способствовать трехмерной наноструктуризации. Вместе с тем влияние изменений концентраций элементов на структурные характеристики микроуровня (уровень локальных остаточных напряжений, величина параметра решетки, размер областей когерентного рассеивания) является монотонным, а в отдельных участках диапазона концентраций и малосущественным.

В частности, несмотря на ступенчатое изменение мощности распыления силуминовой мишени, резкие структурные изменения по толщине покрытия не обнаруживаются, что, вероятно, свидетельствует об относительно небольшой величине градиента деформаций и напряжений в легированном слое с субмикроструктурной структурой от градиента концентраций примесей замещения в сравнении с остаточными напряжениями от более масштабных структурных дефектов. В этой связи нужно отметить чрезвычайно высокую скалярную плотность и избыточную одного знака плотность дислокаций внутри столбчатых кристаллов, определяющих относительную неизменность по толщине зоны с субмикроструктурной структурой уровня изгиба–кручения кристаллической решетки и локальных остаточных напряжений.

Оценка последних для упруго-пластического изгиба решетки может быть сделана из соотношения [16,17]:

$$\sigma \approx E \chi_{ij} h/2, \quad (2)$$

где E — модуль Юнга, h — размер области дислокационного заряда, дающего изгиб. Подстановка в эту

формулу значения $h \approx 0.1 \mu\text{m}$ (толщина фольги) даст величину напряжений порядка $E/15$, тогда как из микродеформации решетки (ε_p) следует ожидать существенно меньших значений:

$$\sigma \approx E \varepsilon_p = E \Delta a/a, \quad (3)$$

где a — измеренный параметр решетки легированного нитрида, $\Delta a = a - a_t$ — изменение периода решетки в сравнении с табличным значением (a_t) для нитрида титана.

Используя данные рис. 2, *c* и значение $a_t \approx 0.424 \text{ nm}$, получим $\Delta a \approx 0.006 \text{ nm}$ и $\sigma \approx E/70$ для области нелегированного нитрида титана. С учетом легирования алюминием до 15 at.% на границе переходной зоны (влияние кремния не учитываем ввиду малости его концентрации), уменьшающего параметр решетки [19,20], разность Δa также необходимо дополнительно уменьшить на величину порядка 0.002 nm, что показывает близость к нулю усредненных напряжений на этом расстоянии и соответственно их падение по толщине легированного слоя. Установленное различие величин локальных (из изгиба решетки) и усредненных на масштабах до 200 nm (размер участка микродифракции) напряжений свидетельствует о неоднородности напряженного состояния и отсутствии дальнедействующих полей напряжений.

С точки зрения характеристики структурного состояния эти особенности могут быть выражены в изменении размеров области локализации дислокационного заряда, дающего изгиб. В рассматриваемой дислокационной структуре контур экстинкции, с одной стороны, фрагментирован на хаотически расположенные области с характерными размерами до 30 nm, с другой стороны — не наблюдается закономерного (в одном направлении) движения, величина которого составляет до 10 nm, отмеченных участков контура при наклоне фольги. Все это свидетельствует, с нашей точки зрения, как о наличии ориентационного хаоса, так и о локализации изгиба–кручения на масштабах отмеченной величины. В этой связи представляется оправданным использовать в (2) значения $h \approx 10\text{--}30 \text{ nm}$, которые дают локальные напряжения того же порядка, что и из микродеформации решетки.

Таким образом, относительная неизменность локальных (из данных по изгибу решетки) и снижение усредненных напряжений (из данных по параметру решетки) в субмикроструктурной области коррелирует с уменьшением параметра решетки в данной области вследствие легирования. Вместе с тем обнаруженные изменения в дислокационной структуре и появление масштабной фрагментации с увеличением концентрации легирующих элементов в субмикроструктурной области, смежной с переходной, являются эффектами роста неоднородности, масштаба и величины релаксации локальных напряжений.

Увеличенное в сравнении с табличными данными значение параметра решетки на расстояниях от поверхности подложки до 700 nm (рис. 2, *c*), ввиду того, что

измеряются межплоскостные расстояния отражающих плоскостей на поперечном сечении, свидетельствует о наличии остаточных сжимающих напряжений в плоскости роста покрытия. Как следует из рис. 1 и 2 и данных по влиянию легирующих элементов на параметр решетки легированного нитрида [19,20], его значительное уменьшение (~ 0.007 nm) в нанокристаллической области не может быть в полной мере связано с легированием. Это означает, что усредненные напряжения в поверхностном слое отмеченной области являются растягивающими и того же порядка величины, что и сжимающие напряжения в субмикрорешетчатой области.

Поэтому ввиду наличия по толщине покрытия перехода от сжимающих к растягивающим напряжениям следует полагать, что существует зона, где напряжения близки к нулевым. Расстояние от указанной зоны до поверхности подложки будет соответствовать величине изменения параметра решетки от значения нелегированного нитрида титана, определяемого исключительно легированием. Как следует из данных работ [19,20], уменьшение параметра решетки в связи с легированием оказывается порядка 1% от параметра решетки нелегированного нитрида и мало меняется в диапазоне концентраций алюминия выше 15 at.% (для полученных концентраций кремния уменьшение параметра не превышает 0.001 nm). Поэтому то расстояние, для которого параметр решетки становится менее 0.420 nm можно считать областью действия растягивающих напряжений. Как видно из рис. 2, с это расстояние составляет порядка 850–900 nm, т.е. находится в переходной зоне от субмикро к нанокристаллическому состоянию. Таким образом, на расстояниях 700–850 nm от поверхности подложки должен быть градиент напряжений, который может дать, согласно [21], дополнительный вклад в диффузию элементов, например, способствовать диффузии кремния, как примеси с меньшими атомными размерами, чем атомы титана, из области растяжения в область сжатия, приводя к неоднородностям его распределения в смежной с переходной областью зоной (рис. 1, с).

Кроме измеренных неоднородностей распределения кремния по толщине покрытия они имеют место, вероятно, и в сечении отдельных нанокристаллов в нанокристаллической области. Такое предположение может быть сделано исходя из установленного значительного различия изгиба–кручения в центре и приграничных участках кристаллов, а также специфики данного изгиба, имеющего дипольный характер, означающего, что ориентация отражающих плоскостей меняется симметрично относительно центра кристалла (см. рис. 8 в [22]). Данный дипольный характер разориентации может быть связан с дефектами границ кристаллов, в частности дисклинациями противоположного знака в противоположных границах [17,22]. Наличие таких дефектов должно приводить к образованию градиента их напряжений по сечению кристалла и соответствующей диффузии примеси в поле данного градиента. Используя

для данной структурной модели соотношение между величиной вектора мощности дисклинации (ω) и уровнем напряжений (σ)

$$\sigma = G \omega / 2\pi, \quad (4)$$

где G — модуль сдвига, можно сделать оценку напряжений в приграничных участках, используя значения $\omega \approx \chi_{ij} d/2$, где $\chi_{ij} \approx 150^\circ/\mu\text{m}$ — изгиб–кручение решетки в данных участках, $d \approx 20$ nm — размер кристалла. Расчет величины напряжений из данных соотношений дает значение порядка $G/240$. Вместе с тем наличие неоднородностей, градиентов распределения примесей и точечных дефектов по объему кристаллов ввиду их отличных от матрицы атомных объемов также может приводить к аналогичному эффекту изменения ориентации отражающих плоскостей.

Заключение

На основе выполненных исследований элементного, фазового состава и структуры градиентных покрытий системы Ti–Al–Si–N могут быть выделены следующие результаты.

- Показано, что изменение концентрации малорастворимых (нерастворимых) примесей в диапазоне до 10–15 и 2.6 at.% для Al и Si соответственно слабо влияет на изменение структурных параметров — размеры ОКР, изгибы–кручения кристаллической решетки при монотонном уменьшении ее параметра в субмикрорешетчатом состоянии. Вместе с тем с ростом концентрации легирующих элементов меняется характер дислокационной структуры и появляется масштабная малоугловая фрагментация кристаллической решетки.

- В связи с изменениями параметра решетки и концентрациями легирующих элементов показано, что по сечению покрытия формируется градиент остаточных напряжений со сменой их знака от сжимающих к растягивающим с ростом толщины.

- Определена концентрация легирующей примеси (Al, Si), соответствующей переходу структуры покрытия из субмикрорешетчатого в нанокристаллическое состояние. Установлена закономерность структурного перехода от субмикро- к нанокристаллической области при росте градиентных покрытий, выраженная в формировании в зоне перехода наностолбчатой структуры.

- Обнаружена характерная особенность структуры нанокристаллов в виде дипольного характера разориентировок в их сечении, которая может быть обусловлена наличием дефектов противоположного знака на границах или неоднородностями распределения легирующих примесей и точечных дефектов в объеме кристаллов.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг., программы повышения конкурентоспособности Томского государственного университета и финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-08-00502.

Список литературы

- [1] Donnet C., Erdemir A. // Surf. Coat. Technol. 2004. Vol. 180–181. P. 76–84.
- [2] Локтев Д. // Стружка. 2004. № 2 (5). С. 12–17.
- [3] Табаков В.П. Формирование износостойких ионно-плазменных покрытий режущего инструмента. М.: Машиностроение, 2008. 315 с.
- [4] Zhang M., Li M.K., Kim K.H., Pan F. // Appl. Surf. Sci. 2009. Vol. 225. P. 9200–9205.
- [5] Antonov M., Hussainova I., Sergejev F., Kulu P., Gregor A. // Wear. 2009. Vol. 267. P. 898–906.
- [6] PalDey S., Deevi S.C. // Mat. Sci. Eng. A. Struct. 2003. Vol. 361. P. 1–8.
- [7] Zhang X.C., Xu B.S., Wang H.D., Wu Y.X., Jiang Y. // Mater. Design. 2007. Vol. 28. P. 1192–1197.
- [8] Uglov V.V., Anishchik V.M., Zlotski S.V., Abadias G., Dub S.N. // Surf. and Coat. Tech. 2005. Vol. 200. P. 178–181.
- [9] Era H., Ide Y., Nino A., Kishitake K. // Surf. Coat. Tech. 2005. Vol. 194. P. 265–270.
- [10] Mayrhofer P.H., Mitterer C., Hultman L., Clemens H. // Progr. Mater. Sci. 2006. Vol. 51. P. 1032–1114.
- [11] Fernandez-Ramos C., Sanches-Lopez J.C., Justo A., Rojas T.C., Papst I., Hofer F., Fernandez A. // Surf. Coat. Tech. 2004. Vol. 180–181. P. 526–532.
- [12] Manaila R., Devenyi A., Biro D., David L., Barna P.B., Kovacs A. // Surf. Coat. Tech. 2002. Vol. 151–152. P. 21–25.
- [13] Veprek S., Veprek-Heijman M.G.J., Karvankova P., Prochazka J. // Thin Solid Films. 2005. Vol. 476. P. 1–29.
- [14] Sandu C.S., Sanjines R., Benkahoul M., Medjani F., Levy F. // Surf. Coat. Tech. 2006. Vol. 201. P. 4083–4089.
- [15] Овчинников С.В., Коротаев А.Д., Пинжин Ю.П. // Деформация и разрушение материалов. 2014. № 3. С. 24–32.
- [16] Коротаев А.Д., Тюменцев А.Н., Суховаров В.Ф. Дисперсное упрочнение тугоплавких металлов. Новосибирск: Наука, 1989. 210 с.
- [17] Тюменцев А.Н., Коротаев А.Д., Пинжин Ю.П. // Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7. Вып. 4. С. 35–53.
- [18] Hultman L. // Vacuum. 2000. Vol. 57. P. 1–30.
- [19] Vaz F., Rebouta L., Goudeau Ph., Girardeau T., Pacaud J., Riveire J.P., Traverse A. // Surf. Coat. Tech. 2001. Vol. 146–147. P. 274–279.
- [20] Nanostructured coatings / Ed. by A. Cavaleiro, J.Th.M. de Hosson. NY: Springer, 2006. P. 261–314.
- [21] Физическое материаловедение. Т. 2. Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами / Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. М.: Металлургия, 1987. 610 с.
- [22] Овчинников С.В., Коротаев А.Д., Мошков В.Ю., Борисов Д.П. // Изв. вузов. Сер. физ. 2011. № 9. С. 3–15.