

Адгезионная прочность и сверхтвердость, фазовый и элементный состав наноструктурных покрытий, сформированных на основе Ti–Hf–Si–N

© А.Д. Погребняк^{1,2}, В.М. Береснев³, А.А. Демьяненко¹, В.С. Байдак¹, Ф.Ф. Комаров⁴,
М.В. Каверин¹, Н.А. Махмудов⁵, Д.А. Колесников⁶

¹ Сумский институт модификации поверхности Сумского государственного университета,
Сумы, Украина

² Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
Киев, Украина

³ Харьковский национальный университет,
Харьков, Украина

⁴ Белорусский государственный университет,
Минск, Белоруссия

⁵ Самаркандский филиал Ташкентского университета информатики,
Самарканд, Узбекистан

⁶ Белгородский государственный университет,
Белгород, Россия

E-mail: alexp@ekt.sumdu.edu.ua, alexp@i.ua

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 11 января 2012 г.)

Получены сверхтвердые покрытия на основе Ti–Hf–Si–N с хорошими физико-механическими свойствами, на которых выполнен сравнительный анализ физических, механических и трибомеханических характеристик. Определены и рассчитаны значения твердости, модуля упругости, величины упругого восстановления, адгезионной прочности, коэффициента трения и скорости износа. Описаны особенности деформации и разрушения покрытий, осажденных на подложку из стали, при проведении адгезионных испытаний. Показано, что совокупность параметров, регистрируемых в процессе царапания, позволяет различать пороговые значения критической нагрузки, приводящие к разным типам (когезионному и адгезионному) разрушения покрытий при трибологических испытаниях. С помощью методов резерфордского обратного рассеяния, вторичной ионной масс-спектрометрии, энергодисперсионного микроанализа была определена стехиометрия для разных серий образцов с покрытиями Ti–Hf–Si–N.

Работа выполнена в рамках проекта ГФФИ Ф41.20-2011 (Украина) и проекта БРФФИ T11K-058 (Белоруссия).

1. Введение

Одной из актуальных задач современного материаловедения является разработка новых свойств покрытий и многокомпонентных твердых наноструктур (нанокомпозитных покрытий), например, на основе Zr–Ti–Si–N, Zr–Ti–N, Mo–Si–N с высокой твердостью (> 40 GPa) и термической стабильностью (> 1200°C) [1–4]. Многокомпонентные наноструктурные покрытия вызывают большой интерес благодаря уникальным свойствам, присущим наномасштабным материалам. Многофункциональные тонкопленочные материалы на поверхности изделий машиностроения, работающих под нагрузкой, должны обладать высокой адгезионной и усталостной прочностью, низким коэффициентом трения, стойкостью к износу и коррозии. Однако при этом выдвигается задача разработки новых вариантов покрытий с учетом того факта, что температура осаждения покрытий (пленок) должна достигать 550–600°C. Соблюдение этого требования позволяет закончить процесс спинодальной сегрегации по границам зерен. Также известно, что при

обволакивании нанозерен, состоящих из nc-TiN или nc-(Zr, Ti)N, одним или несколькими слоями аморфных или квазиаморфных α -Si₃N₄, BN и др. реальная твердость таких покрытий может достигать 80 GPa и выше. Анализ накопленных экспериментальных результатов показывает, что в твердом теле важную роль играет не только размер зерна, но и структурное состояние границ раздела (границ зерен). Поскольку количество атомов, расположенных на границах зерен в нанокристаллах, достигает 30–50%, свойства материалов становятся существенно зависимыми от состояния границ зерен: ширины приграничной зоны, в которой, например, параметр решетки отклоняется от своего стандартного значения; разориентации зерен и границ, дефектности границ и величины свободного объема. Нанокристаллический материал, содержащий наряду с наноразмерными кристаллитами достаточно протяженные границы раздела с частично неупорядоченной структурой, обладает по сравнению с крупнозернистыми материалами такого же состава новыми свойствами. Поэтому разработка новых вариантов покрытий с высокой твердостью (сверхтвердостью,

Параметры пленок Ti–Hf–Si–N и условия их осаждения для различных серий образцов

Номер серии	Режим	Период решетки, nm	Средний размер кристаллитов, nm	Содержание Hf в твердом растворе (Hf, Ti),*** at. %	Твердость, GPa	Давление азота в камере, Pa	Потенциал на подложке, V
23	Сепарированный	0.4294*	6.7**	19	42.7	0.7	–100
28	Прямоточный	0.4430	4.0	65	37.4	0.6–0.7	–200
35	То же	0.4437	4.3	69	38.3	0.6–0.7	–100
37	Сепарированный	0.4337	5.0	33	48.6	0.6	–200
31	То же	0.4370	3.9	45	39.7	0.3	–200

* В текстурированных кристаллитах образцов серии 23 с осью текстуры (220) период больше 0.43602 nm, что может быть связано с бóльшим содержанием в них Hf (около 40 at.%).

** В направлении оси текстуры кристаллитов средний размер больше и составляет 10.6 nm.

*** Расчет осуществлялся по правилу Вегарда исходя из величины периода твердого раствора (влияние макронапряжений на сдвиг дифракционных линий не учитывалось).

> 40 GPa), высоким модулем упругости и термической стабильностью (> 1200°C), а также не меняющимися в течение срока эксплуатации свойствами является актуальной задачей. Целью настоящей работы состоит в создании нового типа сверхтвердых наноструктурных покрытий на основе Ti–Hf–Si–N и исследовании их свойств и структуры при изменении условий получения.

Количественные измерения и интерпретация свойств наноструктурных покрытий требуют использования новых сертифицированных методов анализа поверхностных слоев на субмикронном и нанометровом уровнях. Изучение деформационных характеристик в процессе непрерывного вдавливания индентора в последние годы получило широкое развитие благодаря методу наноиндентирования (для покрытий ISO/CD 14577-4 [5]) при малых нагрузках, позволяющему определять твердость, модуль упругости и упругое восстановление покрытий [6,7]. Поэтому в настоящей работе особое внимание уделялось определению адгезионной прочности, измерению деформационных характеристик покрытий в системе Ti–Hf–Si–N/подложка при проведении стандартных адгезионных (стандарт ISO/DIS 20502) и трибологических (стандарт ISO 20808) испытаний.

2. Экспериментальная установка и методика измерений

На образцы из стали 3 диаметром 20 mm и толщиной 3 mm в вакуумной камере осаждались пленки состава Ti–Hf–Si–N с помощью вакуумного источника в высокочастотном (ВЧ) разряде, при этом использовался спеченный катод из Ti–Hf–Si. Для получения нитридов в камеру ускорителя напускался атомарный азот при различных давлениях и потенциалах, подаваемых на подложку. Параметры осаждения приведены в таблице. Использовался вакуумно-дуговой источник „Булат-3Т“ с ВЧ-генератором [8,9]. Потенциал смещения подавался на подложку от ВЧ-генератора в виде импульсов затухающих колебаний с частотой ≤ 1 MHz и длительностью каждого импульса 60 μ s при частоте повторе-

ния ~ 10 kHz. Величина отрицательного автосмещения потенциала подложки, обусловленного ВЧ-диодным эффектом, составляла 2–3 kV.

Основное отличие созданных (осажденных) покрытий было в соотношении концентрации атомов Ti/Hf. В первой серии образцов это соотношение составило Ti₅₄Hf₄₆, а во второй — разница была больше Ti₆₄Hf₃₆, но при этом концентрация Si изменялась незначительно (в интервале от 7.5 до 9.5 at.%), так же как и концентрация N, которая изменялась в интервале от 40 до 47 at.%. Все остальные серии по концентрации (составу) различались незначительно, но при этом фазовый состав (соотношение фаз), текстура и замещение ионов (атомов) Hf в узлах Ti заметно различались. Например, от 18 до 34 at.% изменялась концентрация атомов Hf в твердом растворе (Hf,Ti)N. Можно утверждать, что эти изменения были связаны с увеличением по абсолютной величине потенциала смещения, подаваемого на подложку, от 0 до –200 V и изменением давления в камере ускорителя от 0 до 0.7 Pa.

Для исследования элементного состава использовались методы вторичной масс-спектрометрии на масс-спектрометрах SAJW-0.5 SIMS с квадрупольными анализаторами масс: QMA-410 Balzers и SAWJ-01 GP-MS с тлеющим разрядом, а также SRS-300 (Варшава). Для получения полной информации об элементном составе покрытий применялась также схема резерфордского обратного рассеяния (RBS) на ионах He⁺ с энергией 1.3 MeV (угол рассеяния 170°, при нормальном падении зондирующих ионов на образцы энергетическое разрешение детектора 16 keV). Доза ионов гелия составляла 5 μ Ci. Для обработки спектров RBS была использована стандартная (международная) программа получения профилей распределения элементов по глубине [10].

Исследование механических характеристик слоев проведено методом наноиндентирования на приборе Nanoindenter G200 (MES Systems, USA) с использованием трехгранной алмазной пирамидки Берковича с радиусом закругления при вершине около 20 nm [11]. Точность измерения глубины отпечатка составила ± 0.04 nm. Для

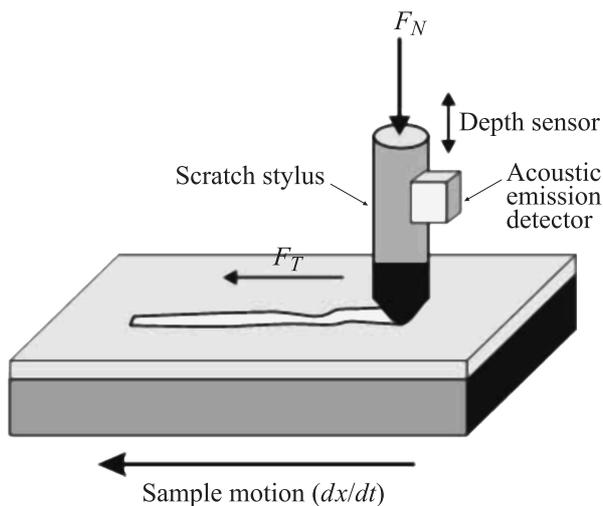


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для определения адгезионной/когезионной прочности. F_N — величина нормальной нагрузки, F_T — сила трения.

уменьшения влияния подложки на значения твердости измерение нанотвердости образцов с покрытием проводилось до глубины 200 нм. При этом отпечатки наносились на расстоянии 15 мкм друг от друга. На каждом образце было проведено не менее пяти измерений с использованием модуля непрерывного контроля жесткости CSM (continuous stiffness measurement). При этом глубина вдавливания наноиндентора была заметно меньше 0,1 толщины покрытия — пленки [12]. Анализ нагрузочных кривых выполнен по методике Оливера и Фарра. Дифракционный рентгеновский анализ наноструктурных пленок был проведен на двух дифрактометрах: ДРОН-4 (Санкт-Петербург) и X'Pert PANalitical (Нидерланды), размер шага 0.05° , скорость перемещения 0.05° , $U = 40$ кВ, $I = 40$ мА, катод — медь. Были также приготовлены поперечные сечения из системы покрытие—подложка с помощью ионного пучка. На этих сечениях проводился анализ ее морфологии, структуры и элементного состава. Фрикционные испытания проведены на трибометре ТАУ-1М в условиях сухого трения. Коэффициент трения и износостойкость пленок определены при возвратно-поступательном скольжении при комнатной температуре ($22 \pm 1^\circ\text{C}$) и относительной влажности $80 \pm 5\%$.

Скорость движения столика с образцом составляла 4 мм/с, закругленный индентор с радиусом закругления 0,5 мм был выполнен из твердого сплава ВК8, нагрузка на индентор при испытаниях составила 1 Н.

Для определения адгезионной/когезионной прочности, стойкости к царапанию, а также для исследования механизма разрушения был использован скретч-тестер REVETEST (CSM Instruments) [13] (рис. 1). На поверхность покрытия алмазным сферическим индентором типа „Роквелл С“ с радиусом закругления 200 мкм были нанесены царапины при непрерывно нарастающей

нагрузке. Одновременно регистрировались мощность акустической эмиссии, коэффициент трения и глубина проникновения индентора, а также величина нормальной нагрузки (F_N). Для получения достоверных результатов на поверхность каждого образца с покрытием наносилось по три царапины.

Испытания проведены при следующих условиях: нагрузка на индентор нарастала от 0,9 до 70 Н, скорость перемещения индентора составила 1 мм/мин, длина царапины 10 мм, скорость нагружения 6,91 Н/мин, частота дискретности сигнала 60 Гц, акустическая эмиссия 9 Дб.

В результате испытаний были определены минимальные (критические) нагрузки: L_{C1} соответствует началу проникновения индентора в покрытие; L_{C2} — началу появления первой трещины; L_{C3} — отслаиванию некоторых участков покрытия; L_{C4} — пластическому истиранию покрытия до подложки. Регистрация в процессе испытаний большого числа различных физических параметров способствует повышению достоверности методики и точности определения критической нагрузки. Деформирование покрытия алмазным индентором было исследовано дополнительно с помощью встроенного оптического микроскопа и электронно-ионного сканирующего микроскопа Quanta 200 3D, оснащенного интегрированной системой Pegasus 2000 для микроанализа.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Прежде чем перейти к анализу полученных рентгеноструктурных данных, необходимо отметить, что для понимания последовательности процессов, происходящих при осаждении в приповерхностной области, необходимо сравнить теплоту образования возможных нитридов. В соответствии с [13] $\Delta H_{298}(\text{HfN}) = -369.3$ кДж/моль, $\Delta H_{298}(\text{TiN}) = -336.6$ кДж/моль, $\Delta H_{298}(\text{Si}_3\text{N}_4) = -738.1$ кДж/моль, т. е. теплота образования у всех систем является относительно большой и отрицательной, что свидетельствует о достаточно высокой вероятности образования таких систем на всех этапах переноса материала от мишени к подложке. При этом близость значений теплоты образования для TiN и HfN создает условия для образования в достаточной степени однородного твердого раствора (Ti, Hf)N.

Рентгеноструктурные исследования действительно выявили формирование именно этой системы (так как дифракционные пики этой фазы находятся между пиками моонитридов TiN (JCPDS 38-1420) и HfN (JCPDS 33-0592), данная фаза была идентифицирована нами как твердый раствор замещения (Ti, Hf)N, а размытые пики слабой интенсивности, которые присутствуют на дифракционном спектре в интервале углов $2\theta = 40-60^\circ$, относятся, по всей видимости, к спектру пиков второй фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (рис. 2).

Анализ данных рентгенодифракционных исследований показывает, что полученные из мишени одного состава

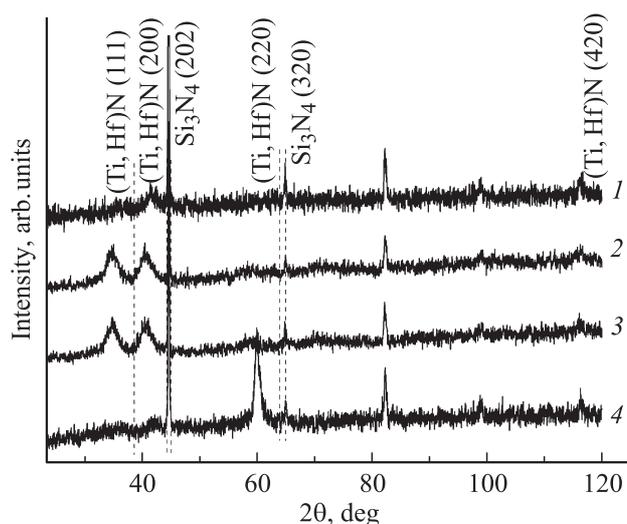


Рис. 2. Дифракционные спектры покрытий, осажденных на стальную подложку в различных режимах: -100 В, сепарированный (1); -200 В, прямоточный (2); -100 В, прямоточный (3); -200 В, сепарированный (4).

покрытия имеют сильно различающиеся характерные структурные особенности в зависимости от сепарированности или несепарированности пучка. Результаты такого анализа приведены в таблице.

Из рис. 2 видно, что при прямоточном режиме использования плазменного потока (без сепарации) формируются нетекстурированные поликристаллические покрытия с достаточно большой относительной интенсивностью пиков (последнее при сравнимой толщине покрытий свидетельствует об относительно большом содержании в твердом растворе Hf, имеющего большую отражательную способность по сравнению с Ti).

При сепарации пучка создаваемые (осаждаемые) покрытия в разной степени текстурированы. В случае подачи на подложку невысокого потенциала (~ 100 В) это текстура с осью [110]. В этом случае структура покрытия состоит из текстурированных и нетекстурированных кристаллитов. Объемное содержание текстурированных кристаллитов составляет около 40% от общего числа, а период решетки по сравнению с нетекстурированными кристаллитами увеличен. Наиболее вероятной причиной такого увеличения периода может являться неоднородное распределение атомов гафния в покрытии с их преимущественным содержанием в узлах решетки текстурированных кристаллитов. При этом образование текстуры приводит к увеличению среднего размера кристаллитов в направлении падения пленкообразующих частиц (перпендикулярно плоскости растущей поверхности). Например, в нетекстурированной фракции кристаллитов их средний размер составляет 6.7 нм, в то время как в текстурированной он заметно выше и равен 10.6 нм. Для такого типа покрытий характерно наиболее высокое значение нанотвердости (см. таблицу).

В случае повышения напряжения до -200 В и использования схемы с сепарацией при осаждении формируются покрытия с меньшим средним размером кристаллитов (до 5.0 нм) и значительно уменьшается фракция текстурированных кристаллитов (менее 20 vol.%), причем в этом случае ось текстуры имеет ориентацию [001]. Также следует отметить, что повышение ускоряющего напряжения от -100 до -200 В (т.е. увеличение энергии плазменного потока) приводит к текстурированности фракций и формированию решетки с одинаковым значением пространственного периода.

Однако по величине период решетки в этом случае превышает период нетекстурированной фракции формирующейся при подаче на подложку низкого потенциала, и составляет 0.4337 нм. Это значение периода, если исходить из правила Вегарда для твердых растворов, соответствует содержанию 33 at.% Hf в металлическом твердом растворе (Hf,Ti) нитридной фазы; в расчете использовались табличные значения периодов: для TiN — 0.424173 нм (JCPDS 38-1420), для HfN — 0.452534 нм (JCPDS 33-0592).

Как известно, действия сжимающих напряжений в покрытии приводят к уменьшению угла дифракционного пика, детектируемого при дифракционной съемке по схеме $\theta-2\theta$, а соответствующий расчет приводит к завышенному значению периода, т.е. к завышенному значению концентрации Hf в твердом растворе (погрешность может достигать 5–10 at.%). Поэтому проведенные здесь расчеты позволяют судить лишь о верхнем пределе концентрации Hf в твердом растворе. Все приведенные выше результаты относятся к образцам, полученным при характерном давлении 0.6–0.7 Па в рабочей камере при нанесении. В случае же понижения давления до 0.3 Па, осуществленного нами в режиме с сепарацией при напряжении -200 В (серия образцов 31), происходит увеличение относительного содержания более тяжелых атомов Hf в покрытии (нижняя строка в таблице). Кроме того, при понижении давления происходит снижение среднего размера растущих кристаллитов. Наблюдаемые в этом случае эффекты можно связать с повышением радиационного фактора при понижении давления. Действительно, понижение давления должно сопровождаться уменьшением вероятности потери энергии атомами при столкновениях в промежулке мишень-подложка. Таким образом, при сохранении относительно высокой энергии при осаждении на подложке пленкообразующие атомы стимулируют процессы вторичного распыления и радиационного дефектообразования, что в первом случае приводит к повышению удельного содержания атомов Hf в покрытии, а во втором — к увеличению числа зародышей и соответственно к уменьшению среднего размера кристаллитов в покрытии. В покрытиях, полученных при характерном давлении 0.6–0.7 Па в отсутствие сепарации пучков (в прямоточном режиме), реализуется более высокое значение периодов решетки, что определяется большим содержанием в них атомов Hf (см. таблицу) [13]. По-видимому, более интенсивный

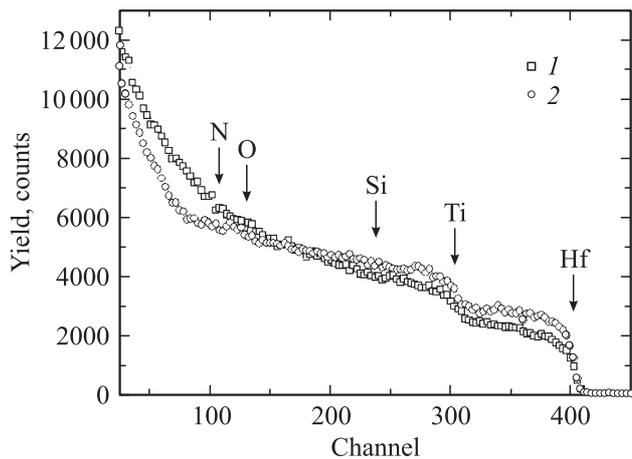


Рис. 3. Энергетический спектр обратного рассеяния ионов He^+ с энергией 1.3 MeV, полученный от образца стали с пленкой Ti–Hf–Si–N. 1 — потенциал -100 V , $p = 0.6\text{ Pa}$ (первая серия), 2 — потенциал -200 V , $p = 0.7\text{ Pa}$ (вторая серия).

прямоточный режим осаждения приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов, причиной этого является увеличение плотности образования зародышей в единицу времени. Кроме того, к более выраженному эффекту уменьшения размера кристаллитов приводит использование большего потенциала (-200 V), что естественно, так как повышение радиационного фактора способствует диспергированию структуры [14]. На рис. 3 представлены результаты изучения элементного состава сверхтвердых наноструктурных пленок Ti–Hf–Si–N, полученных методом RBS. Как видно, для первой серии образцов с покрытиями (рис. 3, кривая 1) состав пленок Ti–Hf–Si–N имеет вид $(\text{Ti}_{37}\text{Hf}_9\text{Si}_8)\text{N}_{46}$.

Профили распределения элементов по глубине покрытия Ti–Hf–Si–N соответствующие спектрам RBS (рис. 3), рассчитаны в предположении, что атомная плотность слоя близка к атомной плотности нитрида титана.

Хорошо известно, что метод RBS является эталонным для определения концентрации элементов с высоким атомным номером, а также для определения толщины пленки. Кроме того, этот метод является также неразрушающим, и в этом его преимущество. В то же время метод вторичной ионной масс-спектрометрии (SIMS) является более чувствительным методом анализа (порог обнаружения $\sim 10^{-6}\text{ at.}\%$) (рис. 4). Поэтому сравнение результатов, полученных при помощи методов RBS, SIMS и SIMS с тлеющим разрядом, позволяет получить более реальную картину распределения элементного состава покрытия по глубине слоя. Это дало возможность проанализировать состав по глубине всей пленки от ее поверхности до межфазной границы пленка–подложка, включая определение концентраций неконтролируемых примесей O и C, которые появляются из остаточной атмосферы в операционной камере. На рис. 5 *a, b* пред-

ставлены профили концентрации элементов, входящих в состав покрытия, полученные с помощью метода RBS (включая неконтролируемые примеси). Эти профили построены без учета результатов SIMS-анализа. Как видно из представленных результатов, кислород в покрытии находится только в поверхностном слое глубиной до 10–12 nm при толщине покрытия свыше микрометра.

Таким образом, мы получили для первой серии образцов следующий стехиометрический состав $(\text{Ti}_{37}\text{Hf}_9\text{Si}_8)\text{N}_{46}$ при толщине покрытия (пленки) $1 \pm 0.012\text{ }\mu\text{m}$. Увеличивая потенциал смещения на подложке до -200 V и изменяя давление в камере с 0,3 до 0,7 Pa, мы получили вторую серию образцов с пленками Ti–Hf–Si–N.

Изучая состав пленок второй серии с помощью RBS-метода (кривая 2), на рис. 3) и сопоставляя его с результатами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и SIMS-анализа, мы получили следующую стехиометрию пленок: $(\text{Ti}_{28}\text{Hf}_{18}\text{Si}_9)\text{N}_{45}$. Измерения нанотвердости, проведенные с помощью трехгранной пирамидки Берковича [1], позволили установить, что для первой серии образцов нанотвердость равна $H = 42.7\text{ GPa}$ (рис. 6, *a*),

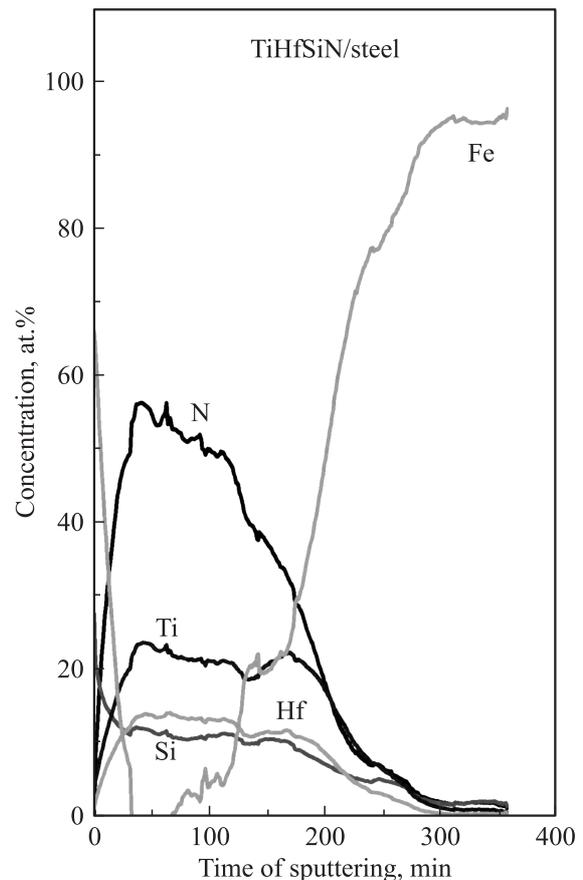


Рис. 4. Профили концентрации элементов в пленке Ti–Hf–Si–N, полученные с помощью SIMS-анализа для образцов первой серии, высокая концентрация Fe относится к материалу подложки (сталь).

модуль упругости $E = 390 \pm 17$ GPa (рис. 6, *b*), а для второй серии образцов с пленкой Ti–Hf–Si–N нанотвердость составляет $H = 48.4 \pm 1.4$ GPa, модуль упругости $E = 520 \pm 12$ GPa. Точками на зависимостях H и E от глубины вдавливания отмечены места, где определялись эти значения. Исследования фазового состава с помощью дифракционного рентгеновского анализа и расчетов параметров решетки показали, что в покрытии формируется двухфазная система: твердый раствор замещения (Ti, Hf)N и фаза α -Si₃N₄. На рис. 6, *c* представлена зависимость нагрузки наноиндентора от глубины вдавливания.

Обнаружено также, что период решетки твердого раствора уменьшается при повышении давления в камере и не зависит от потенциала, подаваемого на подложку (см. таблицу). Для образцов серии 23 обнаружено самое малое значение периода решетки твердого раствора (Ti, Hf)N из наблюдавшихся нами в рамках настоящего исследования.

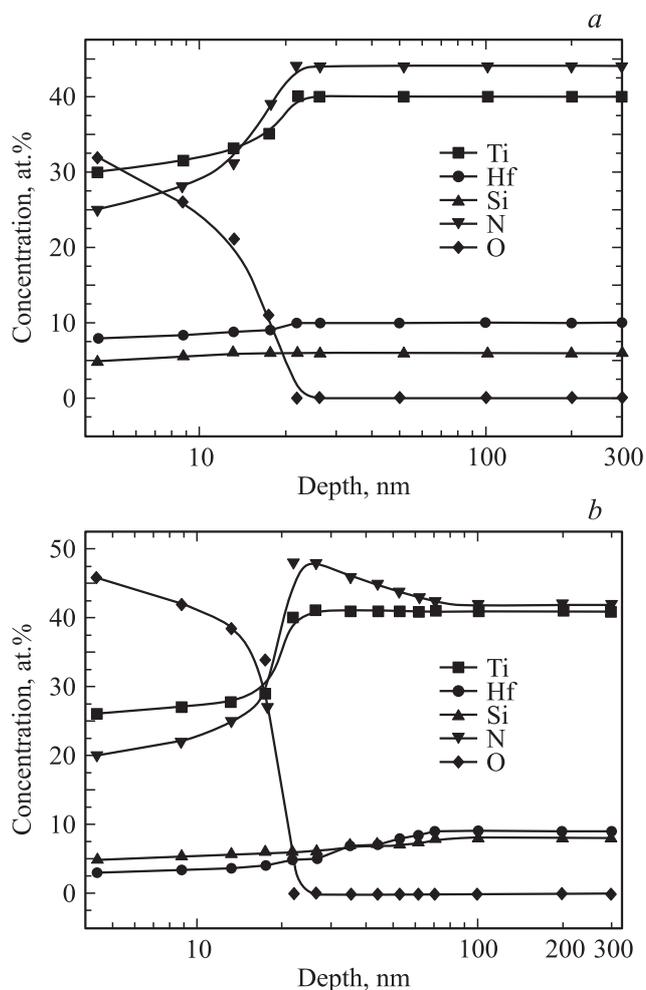


Рис. 5. *a*) Профили концентрации элементов, входящих в состав покрытия, полученные с помощью метода RBS (включая неконтролируемые примеси). *b*) Распределение элементов по глубине покрытия из Ti–Hf–Si–N, полученное на основе спектров RBS с учетом того, что атомная плотность слоя близка к атомной плотности нитрида титана.

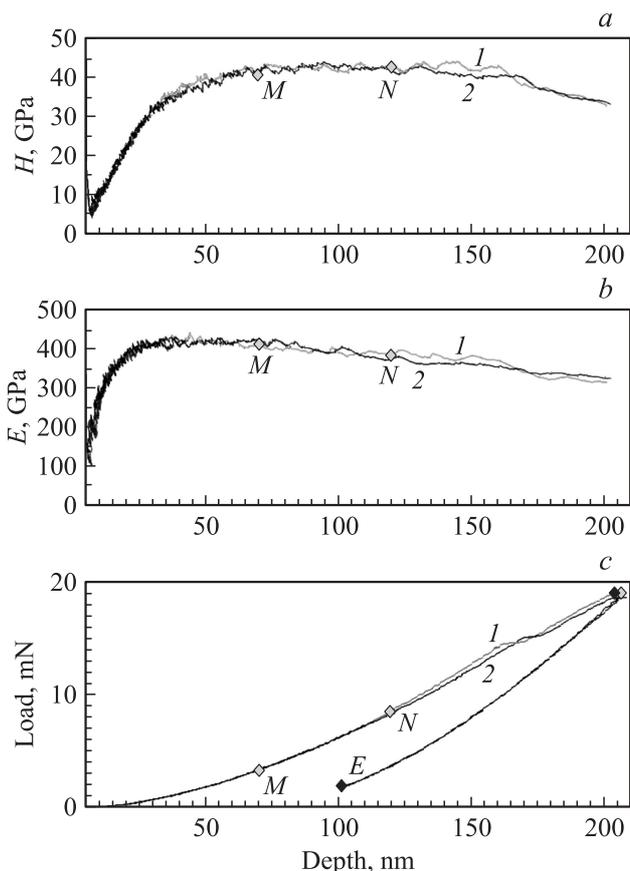


Рис. 6. Зависимости твердости H (*a*), модуля упругости E (*b*) и нагрузки наноиндентора (*c*) от глубины вдавливания. Точками отображаются места, где проводились измерения H , E и нагрузки. Кривые 1 и 2 соответствуют разным измерениям для одного и того же образца. Светлые точки на части *c* — места измерений для кривой 1, темные точки — места измерений для кривой 2.

Расчет размера нанозерен по Дебаю–Шерреру показал, что для второй серии образцов с покрытиями состава (Ti₂₈Hf₁₈Si₉)N₄₅ размер зерен примерно в 1.5 раза меньше, чем для первой, а именно 4 nm; размер аморфной (или квазиаморфной) прослойки также оказался меньше, чем для образцов первой серии. Другое возможное объяснение увеличения твердости покрытий может быть связано с уменьшением концентрации Hf в твердом растворе (Ti,Hf)N, а также с изменением толщины прослойки аморфной (квазиаморфной) фазы α -Si₃N₄, причем данный вариант объяснения более предпочтителен.

Предварительные результаты, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с дифракцией на образцах с наноструктурными сверхтвердыми пленками, позволили выявить, что по порядку величины размер нанозеренных фаз пс-(Ti,Hf) соответствует результатам дифракционного рентгеновского анализа (2–5 nm), а толщина прослойки из α -Si₃N₄, обволакивающей нанозерна (Ti,Hf)N, составляет 0.8–1.8 nm.

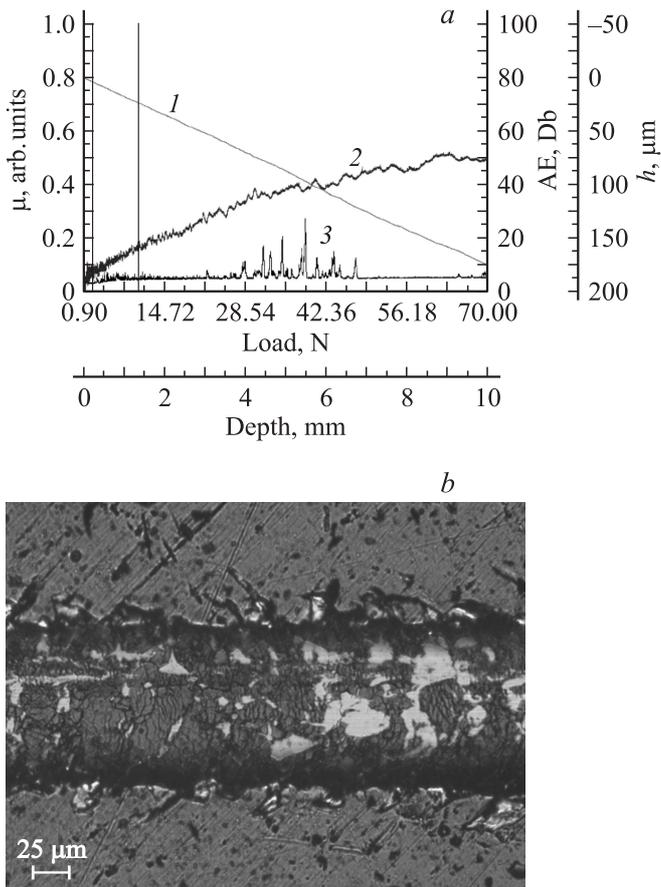


Рис. 7. Результаты адгезионных испытаний системы покрытие Ti–Hf–Si–N/стальная подложка на образце серии 23. *a* — данные для глубины проникновений h (1), коэффициента трения μ (2) и акустической эмиссии (АЕ) (3); *b* — структура покрытия в зоне разрушения в диапазоне нагрузок 0.9–90 N.

Как известно, нанокompозиты с твердостью выше 40 GPa принято называть сверхтвердыми [1–3], а с твердостью от 80 GPa и выше — ультратвердыми. В настоящей работе получены покрытия со значением твердости от 42.7 до 48.4 ± 1.4 GPa; следовательно, они являются сверхтвердыми.

Для покрытий Ti–Hf–Si–N, полученных в первой серии, твердость и модуль упругости не изменяются при долговременном хранении (от 6 до 12 месяцев). Анализ их термической стойкости и стойкости к окислению нами не проводился. Но поскольку температура подложки во время осаждения пленок не превышала (350–400°C), что заметно ниже температуры полной фазовой сегрегации по границам зерен (550–620°C) [1,4,9], мы не можем утверждать, что процесс спинодальной сегрегации по границам нанозерен в исследуемой системе полностью закончен.

Для образца серии 35 получено, что коэффициент трения на начальном этапе равен 0.12, что, по-видимому, свидетельствует о наименьшей шероховатости этого

покрытия по сравнению с другими покрытиями, исследованными в настоящей работе.

На следующем этапе, после истирания отрезка пути в 2.5 м, происходит разрушение покрытия (появляются выбоины, трещины) — абразивный износ. И коэффициент трения увеличивается до 0.45 (что соответствует не очень высокой твердости покрытия $H = 38.3$ GPa, но, возможно, связано с наличием квазиаморфной связи (Si_3N_4) и с более низким содержанием атомов Hf в твердом растворе (TiHf)N).

На этапе снятия шероховатостей для серии 23 происходит увеличение коэффициента трения до 0.25, а затем на этапе установившегося износа он составляет 0.2, что дает нам возможность утверждать, что это покрытие, самое твердое.

Подробное изучение таких параметров, как коэффициент трения, акустическая эмиссия и глубина проникновения индентора, проводилось на всех образцах.

На рис. 7, *a* приведены результаты испытаний на образце серии 23 с помощью скретч-тестера REVETEST.

Следует отметить, что при увеличении нагрузки кривая зависимости коэффициента трения от нагрузки имеет осциллирующий характер: увеличение коэффициента трения сопровождается резким всплеском акустической эмиссии и замедлением проникновения индентора вглубь материала. Такое поведение всех регистрируемых параметров свидетельствует о том, что твердое покрытие толщиной более 1 μm на поверхности более мягкого материала оказывает существенное сопротивление алмазному индентору вплоть до его полного истирания при высоких нагрузках [11].

При тестировании покрытий можно четко выделить пороговые значения критической нагрузки, приводящие к различным типам разрушения. Разрушение покрытия начинается с появления отдельных шевронных трещин на дне канавки износа, что обуславливает увеличение локальных напряжений и силы трения. Это приводит к быстрому последующему истиранию покрытия (рис. 7, *b*).

В настоящей работе по изменению кривых зависимости коэффициента трения и акустической эмиссии от нагрузки скрайбирования (рис. 7, *a*) фиксировались две основные критические нагрузки, первая из которых соответствует моменту появления когезионного разрушения покрытия, а вторая — пластичному истиранию покрытия (адгезионное разрушение). По результатам адгезионных испытаний можно утверждать, что когезионное разрушение покрытия образца серии 23 наступает при 2.38 N, а его адгезионное разрушение — при 9.81 N.

4. Заключение

Получены новые сверхтвердые наноструктурные покрытия (пленки) на основе Ti–Hf–Si–N с высокими физико-механическими характеристиками и разной стехиометрией (в зависимости от условий осаждения).

Обнаружено, что при уменьшении размера нанозерен $nc\text{-(Ti, Hf)N}$ от 6.7 до 5 nm и формировании фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (аморфной или квазиаморфной прослойки между нанозернами) нанотвердость возрастает от 42,7 до 48.4 ± 1.4 GPa. Было определено, что при повышении ускоряющего напряжения до -200 V (сепарированного и несепарированного пучка) при осаждении на подложке формируются покрытия с меньшим средним размером кристаллитов (до 5.0 nm). Повышение ускоряющего напряжения от -100 до -200 V приводит к одинаковому значению периода решетки как для текстурированной, так и для нетекстурированной фракций. В случае понижения давления до 0.3 Pa происходит увеличение относительного содержания атомов Hf в покрытии и снижение среднего размера растущих кристаллитов.

Таким образом, адгезионные и трибологические испытания позволили определить адгезионную прочность, фрикционные и деформационные характеристики покрытия Ti–Hf–Si–N на подложке из стали. На основе измерения различных физических параметров в процессе адгезионных испытаний описаны процессы упругой и пластической деформации в системе покрытие/подложка, а также определены пороговые значения критической нагрузки, приводящей к различным типам разрушения покрытия когезионному и адгезионному. Полученные покрытия имели высокие значения твердости, износостойкости и адгезии с подложкой, а также низкие величины модуля упругости и коэффициента трения, что делает их перспективными тонкопленочными материалами для использования в машиностроении.

Авторы благодарны О.В. Соболю, П. Конарскому и В.В. Углову за помощь в экспериментах.

Список литературы

- [1] А.Д. Погребняк, О.В. Соболю, В.М. Береснев, П.В. Турбин, С.Н. Дуб, Г.В. Кирик, А.Е. Дмитриенко. Письма в ЖТФ **35**, 19, 103 (2009).
- [2] A.D. Pogrebnyak, M.M. Danilionok, V.V. Uglov, N.K. Erdybaeva, G.V. Kirik, V.S. Rusakov, A.P. Shypylenko, P.V. Zukovski, Yu.Zh. Tuleushev. Vacuum **83**, S235 (2009).
- [3] А.Д. Погребняк, А.П. Шипиленко, Ю.Ж. Тулеушев, М.М. Даниленок, А.А. Дробышевская, В.М. Береснев, Н.К. Ердыбаева, В.В. Углов. Изв. вузов. Физика **12**, 61 (2009).
- [4] V.V. Uglov, V.M. Anischik, S.V. Zlotskij, G. Abadias, S.N. Dub. Surf. Coat. Tech. **202**, 2394 (2008).
- [5] <http://www.iso.org>.
- [6] Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, N. Hellgren, P. Sandstrom, Д.В. Штанский. ФТТ **42**, 1624 (2000).
- [7] Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. УФН **179**, 4, 337, (2009).
- [8] А.Д. Погребняк, А.П. Шпак, Н.А. Азаренков, В.М. Береснев. УФН **179**, 1, 35, (2009).
- [9] R.F. Zhang, A.S. Argon, S. Veprék. Phys. Rev. B **79**, 245 426 (2009).
- [10] J. Musil, P. Baroch, P. Zeman. In: Plasma surface engineering and its practical applications / Ed. R. Wei. Research Singpost. Publ. (2007). P. 1–34.
- [11] R.F. Zhang, S.H. Sheng, S. Veprék, Appl. Phys. Lett. **91**, 031 906 (2007).
- [12] A.D. Pogrebnyak, M.Yu. Tashmetov, A.V. Pshyk, O.V. Sobol, V.M. Beresnev, P.V. Turbin, G.V. Kirik, M.V. Kaverin. Nanostructured Materials and Nanotechnology IV: Cer. Eng. Sci. Proc. **31**, 7, 127 (2010).
- [13] К.Дж. Смитлз. Металлы. Справ. издан. Пер. с англ. М. (1980). 447 с.
- [14] А.Д. Коротаев, В.Д. Борисов, В.Ю. Машков, С.В. Овчинников, Ю.П. Пинжин, А.Н. Тюменцев. Физическая мезомеханика **12**, 79 (2009).