

Влияние фазового, элементного состава и дефектной структуры на физико-механические и триботехнические свойства наноструктурных Ti–Hf–Si–N-покрытий

© А.Д. Погребняк,¹ М.В. Каверин,¹ В.М. Береснев²

¹ Сумский государственный университет,
40002 Сумы, Украина
e-mail: alexp@i.ua

² Харьковский национальный университет,
61022 Харьков, Украина

(Поступило в Редакцию 23 октября 2012 г. В окончательной редакции 16 апреля 2013 г.)

Разработан и исследован новый вариант сверхтвердых наноструктурных покрытий на основе Ti–Hf–Si–N с высокими физико-механическими свойствами. С помощью ядерно- и атомно-физических методов: RBS, EDX, SIMS, медленного пучка позитронов (SPB), а также XRD-анализа, измерения нанотвердости и тестов на трибологические свойства были исследованы образцы с наноструктурными покрытиями Ti–Hf–Si–N, полученными при разных условиях осаждения. Обнаружено изменение размера нанозерен от 3.9 до 10 nm в зависимости от потенциала, подаваемого на подложку, и остаточного давления в камере при осаждении наноструктурного покрытия. Показано, что соотношение фаз и их количество, размер нанозерен, а также массоперенос по границам нанозерен и интерфейсов приводят к значительному изменению нанотвердости от 37.4 до 48.6 ± 1.2 GPa. При трибологических испытаниях наноструктурных покрытий Ti–Hf–Si–N изменяется механизм когезионного и адгезионного разрушений, а коэффициент трения при этих испытаниях может изменяться в интервале от 0.46 до 0.15.

Введение

Наноструктурные материалы обладают высокими физико-механическими свойствами из-за большого объема границ раздела, малого размера нанозерен, влияния размера межзеренной прослойки (состоящей из аморфной или квазиаморфной фазы) [1–4]. Вместе с тем не все известные наноструктурные покрытия (или пленки) удовлетворяют таким критериям, как высокая твердость (superhard) ≥ 40 GPa, высокая термическая стабильность ($\geq 1300^\circ\text{C}$) и стойкость к окислению свыше $\geq 1000^\circ\text{C}$ [2]. Поэтому необходимы новые нанокompозитные материалы (покрытия), которые могут удовлетворять указанным выше свойствам [3,4].

В связи с этим в настоящей работе стояла задача получить новые наноструктурные покрытия на основе (Ti–Hf–Si)N с твердостью свыше 40 GPa, термической стабильностью ($\geq 1000^\circ\text{C}$), низким коэффициентом трения и хорошей адгезией к подложке из стали.

Экспериментальная установка и методы исследования образцов с покрытиями

На образцы из стали 3 диаметром 20 mm и толщиной 3 mm осаждали пленки в вакуумной камере составом Ti–Hf–Si–N с помощью вакуумного источника в ВЧ-разряде, где использовали спеченный катод из Ti–Hf–Si. Для получения нитридов в камеру ускорителя напускали атомарный азот при различных давлениях и потенциалах, подаваемых на подложку. Параметры осаждения приведены в таблице. Использовался вакуумно-

дуговой источник „Булат-3Т“ с ВЧ-генератором [3]. Потенциал смещения подавался на подложку от ВЧ-генератора импульсов затухающих колебаний с частотой ≤ 1 MHz, длительностью каждого импульса $60 \mu\text{s}$ при частоте повторения ≈ 10 kHz. Величина отрицательного автосмещения потенциала подложки, обусловленного ВЧ-диодным эффектом, составляла 2–3 kV [5–7].

Для исследования элементного состава использовались методы вторичной масс-спектрометрии на масс-спектрометрах SAJW-0.5 SIMS с квадрупольным анализатором масс QMA-410 Balzers и SAWJ-01 GP-MS с тлеющим разрядом и квадрупольным анализатором масс SRS-300 (Poland, Warszawa). Для получения полной информации об элементном составе покрытий была использована также схема резерфордского обратного рассеяния (RBS) на ионах He^+ с энергией 1.3 MeV (угол рассеяния $Q = 170^\circ$, при нормальном падении зондирующих ионов на образцы энергетическое разрешение детектора 16 keV). Доза ионов гелия составляла $5 \mu\text{C}$. Для обработки спектров RBS была использована стандартная (международная) программа для получения профилей распределения элементов по глубине. Для третьей серии образцов для анализа элементного состава использовали другой ускоритель (RBS) на ионах He^+ с энергией 1.7 MeV, где использовалась программа SIMNRA [8] (Dresden, Germany). Использовался также растровый электронный микроскоп JEOL-7000F с микроанализом EDS (Japan). Для анализа дефектов вакансионного типа в покрытиях использовался микропучок медленных позитронов (Halle, Germany). Измерялся S-параметр в зависимости от энергии падающего пучка позитронов, т.е. глубины анализа [4, 9–12].

Результаты параметров осаждения пленки Ti–Hf–Si–N коэффициента трения, размеров кристаллитов и твердости для разных серий образцов

Серия образцов	№ образца	Коэффициент трения	Средний размер кристаллитов, nm	Содержание Hf в твердом растворе (HfTi) исходя из величины периода, at.%	Твердость, GPa	P , давление азота в камере, Pa	Потенциал на подложке, V
1	23(сепарированный)	0.25–0.2	6.7	19	42.7	0.7	–200
	37(сепарированный)	0.3–0.6	5.0	33	48.6	0.6	–100
	31(сепарированный)	0.5–0.45	3.9	45	39.7	0.3	–200
2	10(сепарированный)	0.18–0.22	6.5	30	48.6	0.5	–180
	11(сепарированный)	0.15–0.26	7	28	45.4	0.7	–150
3	10(прямой)	0.5–0.45	4.0	65	37.4	0.6–0.7	–200
	35(прямой)	0.12–0.45	4.3	69	38.3	0.6–0.7	–100

Исследование механических характеристик слоев проведено методом наноиндентирования на приборе Nanoindenter G200 (MES Systems, USA) с использованием трехгранной алмазной пирамиды Берковича с радиусом затупления при вершине около 20 nm. Точность измерения глубины отпечатка составила ± 0.04 nm. Для уменьшения влияния подложки на измеренные значения твердости измерение нанотвердости образцов с покрытием проводилось до глубины 200 nm. При этом отпечатки наносились на расстоянии 15 μ m друг от друга. На каждом образце было проведено не менее 5 измерений с использованием модуля непрерывного контроля жесткости CMA (continuous stiffness measurement). При этом глубина вдавливания наноиндентора была заметно меньше 1/10 толщины покрытия–пленки [3]. Анализ нагрузочных кривых выполнен по методике Оливера и Фарра. Дифракционный рентгеновский анализ наноструктурных пленок был проведен на двух дифрактометрах ДРОН-4 (S-Petersburg) и X'Pert PANalitical (Holland), размер шага 0.05° , $U = 40$ kV, $I = 40$ mA, 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 по методу „палец–поверхность“ проведены на трибометре TAU-1M в условиях сухого трения. Коэффициент трения и износостойкость пленок определены при возвратно-поступательном скольжении, выполненном при комнатной температуре ($22 \pm 1^\circ\text{C}$) и относительной влажности $80 \pm 5\%$. Скорость движения столика с образцом составляла 4 mm/s, закругленный индентор с радиусом закругления 0.5 mm был выполнен из твердого сплава BK8 (твердость 87.5 HRC), нагрузка на индентор при испытаниях составила 1 N.

Для определения адгезионной/когезионной прочности, стойкости к царапанию, а также для исследования механизма разрушения был использован скретч-тестер REVETEST см. (CSM Instruments) [6]. На поверхность покрытия алмазным индентором типа „Роквелл С“ с

радиусом закругления 200 μ m 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 образцов с покрытием наносились по три царапины на каждый образец.

Испытания проведены при следующих условиях: нагрузка на индентор нарастала от 0.9 до 70 N, скорость перемещения индентора составила 1 mm/min, длина царапины — 10 mm, скорость нагружения — 6.91 N/min, частота дискретности сигнала — 60 Hz, акустическая эмиссия — 9 Db.

В результате испытаний была определена минимальная (критическая) нагрузка L_{C1} , которая соответствует началу проникновения индентора в покрытие, и L_{C2} — началу появления первой трещины. Регистрация в процессе испытаний (относительно 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.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1, *a, b* представлены энергодисперсионные спектры, полученные на образце (серия 2) с покрытием из Ti–Hf–Si–N. Локальный анализ демонстрирует равномерное распределение элементов по глубине покрытия. В пользу этого свидетельствуют результаты, полученные на другом растровом микроскопе рис. 2, *a, b*, где изображена поверхность покрытия в отраженных электронах (рис. 2, *a*), а также представлены карты

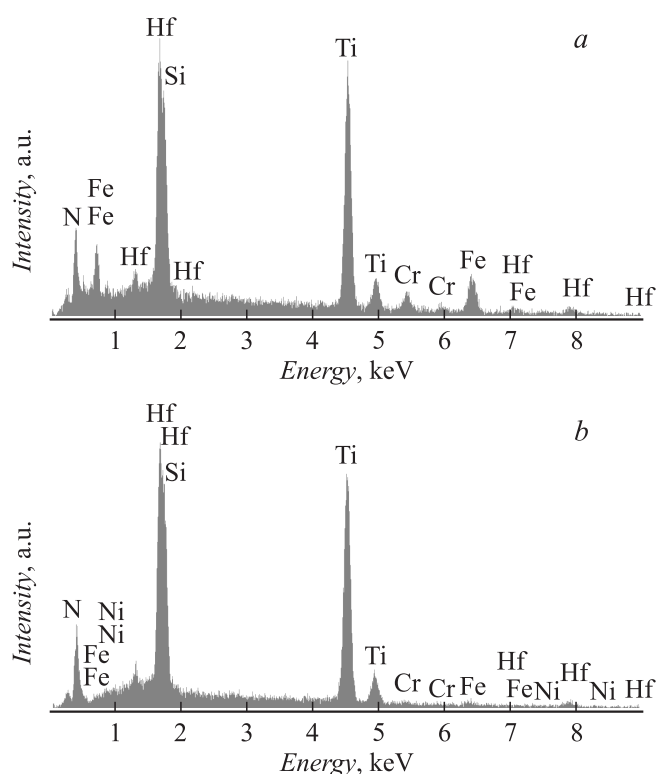


Рис. 1. Энергодисперсионные спектры с покрытием из Ti–Hf–Si–N: *a* — интегральная информация с участка 2×2 mm, *b* — локальный анализ (серия 1).

распределения элементов N, Si, Ti, Fe (от подложки) и Hf, ниже представлен спектр EDX (рис. 2, *b*), в правом углу приведена концентрация элементов в атомных процентах. Мы видим из этих результатов, что концентрация элементов, составляющих покрытие, есть: N \approx 13.98, Ti \approx 33.72, Si \approx 5.04, Fe \approx 18.27, Hf \approx 29.00% (серия 2).

На рис. 3, *a, b* приведены спектры RBS, полученные для этих покрытий (серия 2), и профили элементов по глубине для третьей серии образцов (рис. 4, *a, b*). На поверхности глубиной до 15 nm наблюдается кислород, т.е. наблюдается образование окисленной пленки, которая предохраняет покрытие от дальнейшего процесса окисления. Если сравнить результаты профилей элементов по глубине SIMS- и RBS-анализов, можно отметить некоторое различие в концентрациях элементов. Если концентрация азота находится в интервале (40–50) at.%, то уже для Ti эта разница в концентрации существенна. Концентрация Hf в покрытии была определена и составляет 10 at.% по данным RBS-анализа, а SIMS показывает слегка завышенное значение 12 at.%, концентрация Si по данным этих двух методов анализа различается незначительно [13–16]. Хорошо известно, что метод RBS является эталонным для определения концентрации тяжелых элементов, а также для определения глубины слоя покрытия, так

как этот метод является неразрушающим. В то же время SIMS имеет более высокую чувствительность с пределом обнаружения до 10^{-6} at.% по ряду элементов, но из-за процесса травления является разрушающим методом (т.е. глубина определения толщины слоя этим методом может немного отличаться от значения толщины пленки, полученной с помощью RBS). Таким образом, учитывая результаты RBS- и SIMS-анализа и интегральную информацию, полученную с помощью EDS, можно получить более реалистичную картину распределения примесей по глубине наноструктурных покрытий.

Следует отметить то, что наноструктурный материал имеет более высокую энергию связи (между нанозернами и обволакивающей их по границам зерен квазиаморфной прослойкой) и поэтому естественно будет увеличиваться работа выхода атомов при травлении, т.е. эта энергия будет выше у наноструктурированного материала, чем для поликристаллического [1,13]. Отсюда следует, что разница в значениях при определении профилей элементов и/или толщины покрытия может быть заметной между результатами RBS и SIMS и составлять от нескольких процентов до десятка [14,15].

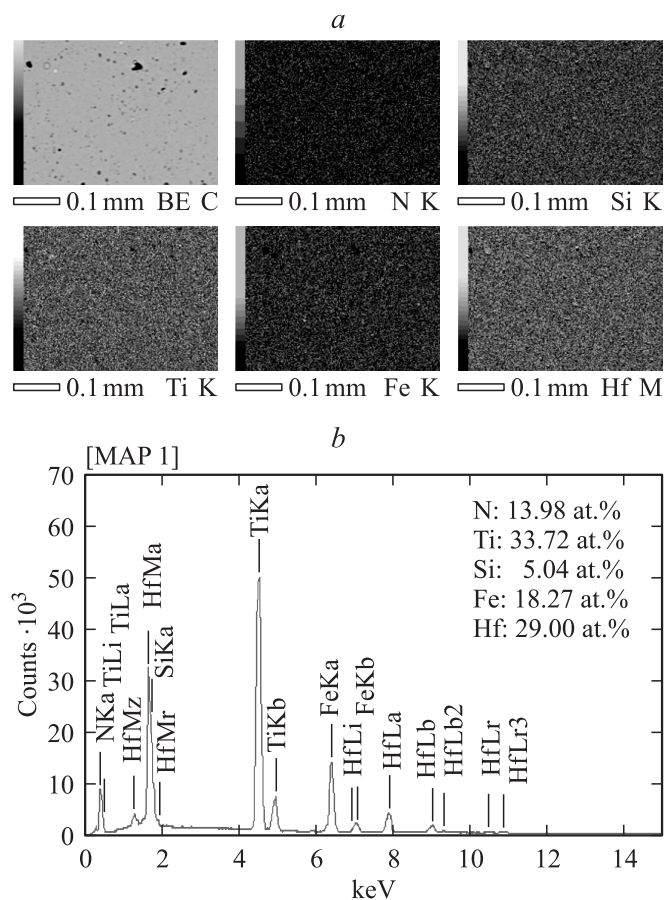


Рис. 2. Изображения, полученные на растровом микроскопе JEOL-7000F: *a* — поверхность покрытия в отраженных электронах, *b* — карты распределения элементов N, Si, Ti, Fe (от подложки) и в Hf в элементном контрасте (серия 2).

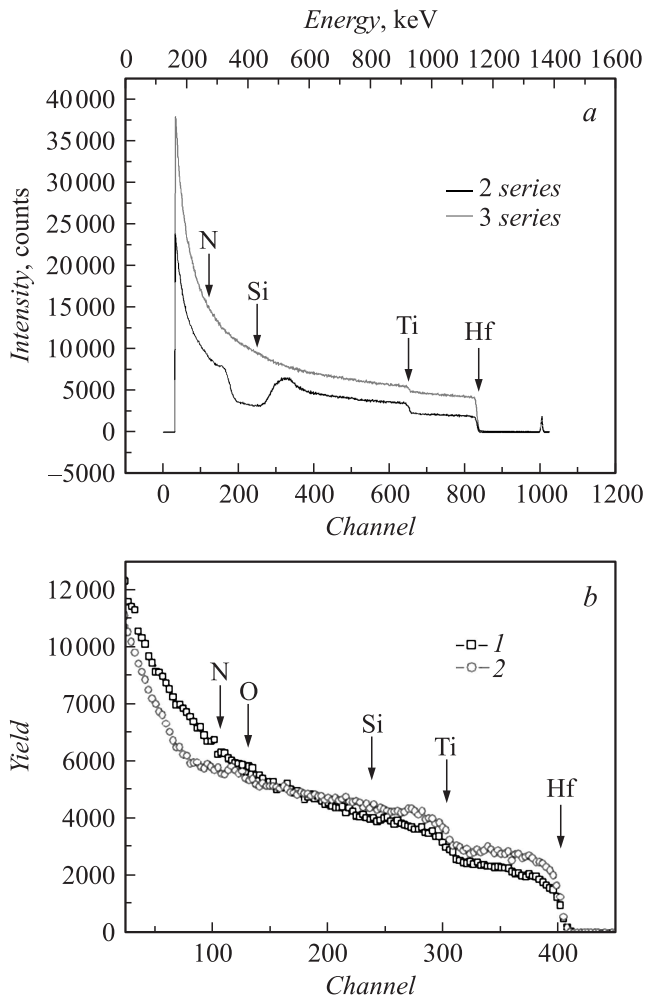


Рис. 3. Энергетический спектр обратного рассеяния ионов He^+ с энергией 1.3 MeV, полученный от образца стали с пленкой Ti–Hf–Si–N для трех серий образцов.

На рис. 4, *a, b* представлены профили элементов, входящих в состав покрытия (включая неконтролируемую примесь), полученных с помощью метода RBS. Эти профили построены без учета результатов SIMS-анализа. Изучая состав пленок с помощью RBS-метода (серия 3) (рис. 4, *b*) и сопоставляя его с результатами энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и ВИМС-анализов, мы обнаружили следующий состав пленок: $(\text{Ti}_{24}\text{–Hf}_{14}\text{–Si}_{12})\text{N}_{50}$ (рис. 5, *a, b*) [15,16].

Для первой серии образцов, при толщине покрытия $1 \pm 0.012 \mu\text{m}$ стехиометрия пленки составляла $(\text{Ti}_{40}\text{–Hf}_{10}\text{–Si}_6)\text{N}_{44}$. Изменяя потенциал смещения до -200 V и давление в камере до 0.7 Pa, была получена третья серия образцов с пленками Ti–Hf–Si–N [17,18].

Для второй серии образцов с тем же покрытием получена стехиометрия, которая представлена на рис. 2, *b*, из которой видно, что соотношение элементов, входящих в состав покрытия, совсем другое, и если в первой и третьей сериях (рис. 3, *a, b* и 4, *a, b*) концентрация всех элементов, составляющих наноструктурное покрытие,

отличается незначительно, например Hf = 10.8 at.%, Si = 6.5 at.% и т.д., то во второй серии концентрация Ti меньше, а Hf около 29 at.%, при этом концентрация азота также меньше почти в 2.5 раза.

На рис. 6 представлены зависимости *S*-параметра от энергии падающего микропучка позитронов. Представленные профили вакансионных дефектов по глубине полученных покрытий (серия 2 и серия 3) значительно отличаются как по стехиометрии (содержанию) элементов, так и в фазовом составе рис. 3, *a, b*. То есть в одном случае у нас двухфазная система, состоящая из $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и (Ti, Hf)N, что хорошо видно из рисунка, где поведение кривых заметно различается. А именно для двухфазного покрытия характерно два пика (увеличение *S*-параметра) в районе 10 keV и затем на энергии 20 keV (вблизи межфазной границы покрытие-подложка). Во втором случае для однофазной системы твердого раствора (Ti, Hf)N величина *S*-параметра достаточно высока 0.492, и при приближении к границе пленка-подложка начинает уменьшаться до величин 0.476 [9–12].

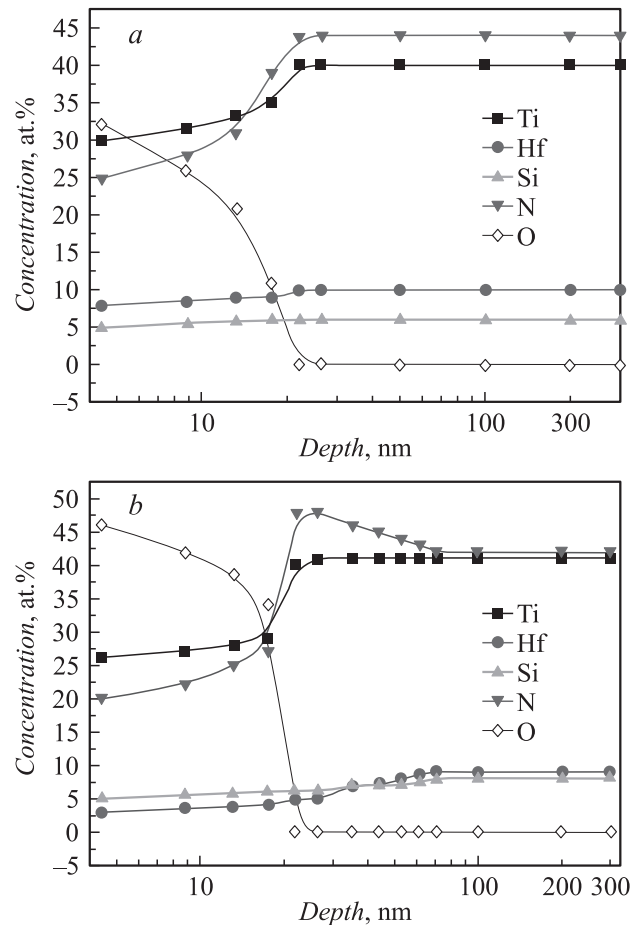


Рис. 4. *a* — профили концентрации элементов, входящих в состав покрытия, полученные с помощью метода RBS (включая неконтролируемые примеси), *b* — распределение элементов по глубине покрытия из Ti–Hf–Si–N, полученное на основе спектров RBS с учетом того, что атомная плотность слоя близка к атомной плотности нитрида титана (серия 2).

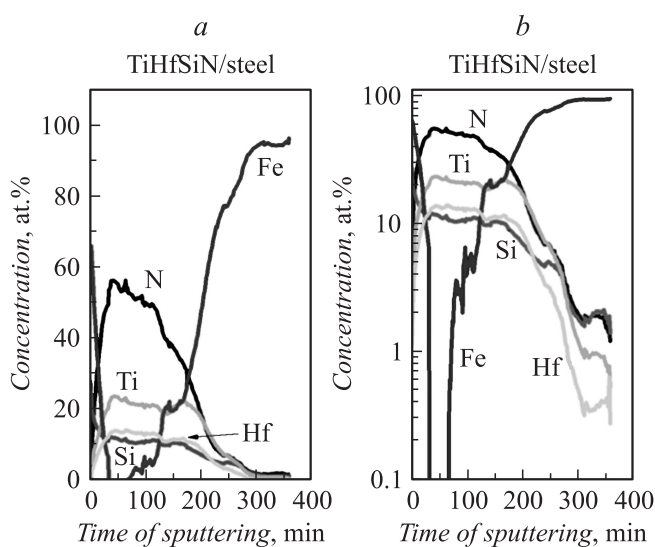


Рис. 5. Профили элементов в пленке Ti–Hf–Si–N, полученные с помощью ВИМС-анализа при концентрации Ti = 24%, Hf — 10%, Si — 12%, N — 54%. *a* — в атомных процентах, обычная шкала концентрации, *b* — в логарифмической шкале концентрации (серия 2).

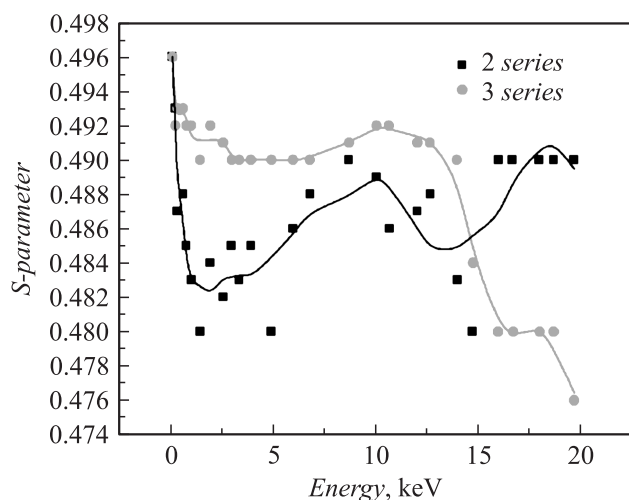


Рис. 6. Зависимости *S*-параметра от энергии падающего микропучка позитронов для трех серий образцов.

Из рисунков, полученных с помощью микропучка позитронов, следует, что в случае формирования в покрытии двух фаз (твердого раствора (Ti, Hf)N и α -Si₃N₄ квазиаморфной фазы) позитроны аннигилируют и захватываются нанопорами на границах раздела, так как размер нанозерен из (Ti, Hf)N составляет от 3.9 до 10 nm а квазиаморфной фазы — 0.8–1.2 nm, состоящей из одного или двух монослоев [4], поэтому объемная доля границ раздела будет достигать 30–50% от объемной доли всего покрытия [3].

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 [5] $\Delta H_{298}(\text{HfN}) = -369.3 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{298}(\text{TiN}) = -336.6 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{298}(\text{Si}_3\text{N}_4) = -738.1 \text{ kJ/mol}$. То есть 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 двухфазной 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 $2\theta = 40\text{--}60^\circ$, относятся, по всей видимости, к спектру пиков второй α -Si₃N₄ (рис. 7, кривая 3).

Условия формирования нанокompозитного покрытия Ti–Hf–Si–N приводят к значительной деформации решетки кристаллитов, поэтому в покрытии формируются сжимающие напряжения. Фрагменты дифрактограмм иллюстрируют определение деформации кристаллической решетки образцов (серия 2), рис. 7 (кривая 1 и 2), полученные с сепарацией ионно-плазменного потока. В этом случае мы проводили анализ путем наложения линий в условиях наклонной съемки (спектров) и определили, что для образца № 10 (кривая 1) наблюдается деформация $\langle \Sigma \rangle = -1.9\%$ (параметр решетки, $a = 0.4305 \text{ nm}$), а для образца № 11 (кривая 2) $\langle \Sigma \rangle = -1.6\%$, а параметр решетки $a = 0.4303 \text{ nm}$.

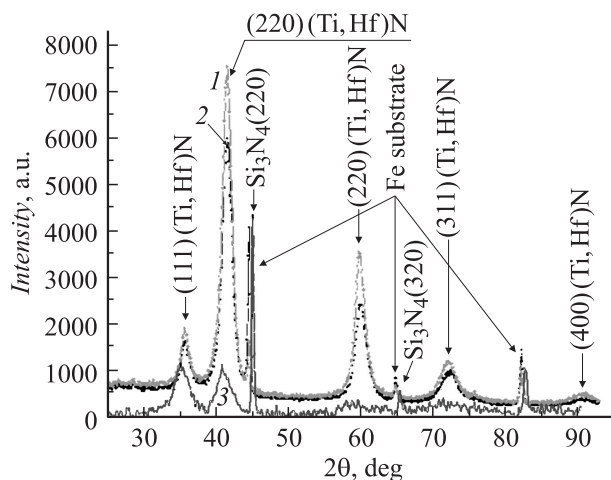


Рис. 7. Дифракционные спектры покрытий Ti–Hf–Si–N, полученные для двух серий образцов: кривая 1 — образец № 10 (серия 2), кривая 2 — образец № 11 (серия 2), кривая 3 — образец № 28 (серия 3).

Анализ данных рентгенодифракционных исследований показывает, что полученные покрытия из мишени одного состава сильно отличаются по характерным структурным особенностям в зависимости от сепарированности или несепарированности (прямоточного) пучка. Результаты такого анализа приведены в таблице.

Из рис. 7, а 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 разной степенью текстурированы. В случае подачи на подложку невысокого потенциала (-100 V) — 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 в сравнении 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 nm , в то время как в текстурированной заметно выше и равен 10.6 nm . Для такого типа покрытий характерно наиболее высокое значение нанотвердости (см. таблицу).

В случае повышения напряжения до -200 V и использования схемы с сепарацией при осаждении формируются покрытия с уменьшенными средними размерами кристаллитов (до 5.0 nm) и значительно уменьшается объемная доля текстурированных кристаллитов (около 20 vol.%). Причем в этом случае ось текстуры имеет ориентацию $[001]$. Также следует отметить, что повышение ускоряющего напряжения от -100 до -200 V (т.е. увеличение энергии плазменного потока) приводит к большему количеству текстурированных кристаллитов и формированию решетки с одинаковым значением пространственного периода [19,20].

Однако по величине период решетки в этом случае превышает период нетекстурированной фракции, формирующейся при подаче низкого потенциала на подложку, и составляет 0.4337 nm . 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), $\text{TiN} = 0.424173\text{ nm}$ (JCPDS 38–1420) и $\text{HfN} = 0.452534\text{ nm}$ (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 произведенные здесь расчеты позволяют судить лишь о верхнем пределе концентрации Hf в твердом растворе. Все приведенные выше результаты относятся к образцам, полученным при характерном давлении в рабочей камере $0.6-0.7\text{ Pa}$ при нанесении. В случае же понижения давления до 0.3 Pa , осуществленного нами в режиме с сепарацией при напряжении -200 V (серия I, № 31), происходит увеличение относительного содержания более тяжелых атомов Hf в покрытии. Кроме того, при понижении давления происходит снижение среднего размера растущих кристаллитов. Наблюдаемые в этом случае эффекты можно связать с повышением радиационного фактора при понижении рабочего давления. Действительно, понижение рабочего давления должно сопровождаться уменьшением вероятности потери энергии атомами при столкновениях в промежутке „мишень–подложка“. Таким образом, сохраняя относительно высокую энергию 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 меньшему среднему размеру кристаллитов в покрытии. В покрытиях, полученных при характерном давлении $0.6-0.7\text{ Pa}$ в отсутствии сепарации пучков (в прямоточном режиме), реализуется более высокое значение периодов решетки, что определяется увеличенным содержанием в них атомов Hf (см. таблицу) [7]. По-видимому, более интенсивный прямоточный режим осаждения приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов, причиной которого 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 [8].

На рис. 8 изображены результаты испытаний на скретч-тестере REVETEST образца 23 при минимальной (критической) нагрузке $L_{C1} = 2.46\text{ N}$ и нагрузке начала появления первой трещины $L_{C2} = 10.25\text{ N}$.

Следует отметить, что при увеличении нагрузки кривая, описывающая зависимость коэффициента трения от нагрузки, имеет осциллирующий характер: увеличение коэффициента трения сопровождается резким всплеском акустической эмиссии и замедлением проникновения индентора вглубь материала. Описанное поведение всех регистрируемых параметров свидетельствует, что твердое покрытие толщиной свыше $1\text{ }\mu\text{m}$ на поверхности

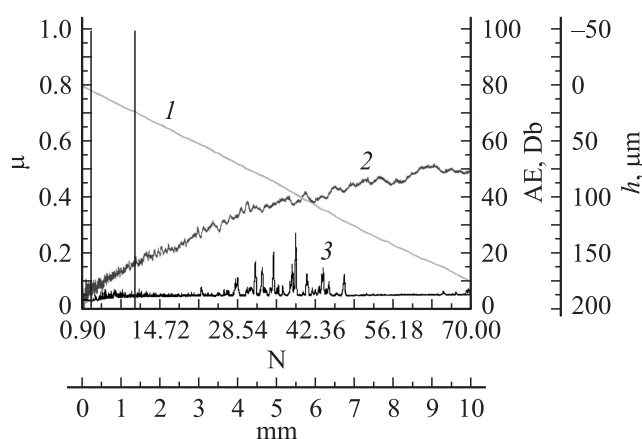


Рис. 8. Результаты испытаний, проведенные на скретч-тестере REVETEST образца 23 (серия 1), данные для глубины проникновений h (1), коэффициента трения μ (2) и акустической эмиссии (АЕ) (3).

более мягкого материала оказывает существенное влияние на сопротивление алмазному индентору практически до его полного истирания при высоких нагрузках [19,21].

При тестировании покрытий можно четко выделить различные пороговые значения критической нагрузки, приводящие к различным типам разрушения, причем только минимальную (критическую) нагрузку L_{C1} и нагрузку начала появления первой трещины L_{C2} можно связать с адгезионным разрушением покрытий.

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 [22–24].

По результатам адгезионных испытаний когезионное разрушение покрытия № 23 наступает при минимальной (критической) нагрузке $L_{C1} = 2.38$ N, и адгезионное разрушение (пластичное истирание покрытия) наступает при нагрузке начала появления первой трещины $L_{C2} = 9.81$ N.

Коэффициент трения образца № 35 на начальном этапе равен 0.12, на следующем этапе после 2.5 м трения происходит разрушение покрытия (появляются выбоины, трещины). Коэффициент трения увеличивается до 0.45, что говорит о не очень высокой твердости покрытия. В случае же испытаний следующего образца с покрытием № 23 происходит увеличение коэффициента трения до 0.25 в связи с высокой шероховатостью покрытия, а затем на этапе установившегося износа коэффициент трения составляет 0.2. Подробное изучение таких параметров, как коэффициент трения, акустическая эмиссия и глубина проникновения индентора, проводилось на всех образцах.

Заключение

Таким образом, в работе показано, что при изменении потенциала, подаваемого на подложку, изменяется стехиометрия в покрытии и в конденсированном (осажденном) покрытии образуются либо две фазы (Ti, Hf)N — твердый раствор, α -Si₃N₄ квазиаморфная фаза, либо одна (твердого раствора). Сформированные нанокompозитные покрытия, полученные с помощью катодного вакуумно-дугового осаждения, в случае формирования двух фаз имеют более высокую твердость и очень хорошие трибологические характеристики, а также достаточно высокую адгезию к подложке. В случае формирования однофазного наноструктурного покрытия твердость несколько ниже, хотя их термическая стойкость и стойкость к окислению, как показали предварительные испытания, заметно больше и составляет значения температуры $\geq 1000^\circ\text{C}$. В то время как более твердые двухфазные покрытия уже при температуре 900°C начинают резко окисляться.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Министерства науки и образования, молодежи и спорта Украины в рамках государственной программы (приказ № 411), а также при сотрудничестве с National Institute of Material Science, Tsukuba, Japan, Martin-Luther Universitat Halle-Wittenberg, Ion Beam Center FWIZ, Dresden, в рамках проекта ГФФИ — 041/20, Украина и частично с помощью научного проекта 011U001382 „Разработка основ формирования сверхтвердых наноструктурных многокомпонентных покрытий с высокими физико-механическими свойствами“.

Авторы признательны О.В. Соболю (ХПУ), В.В. Углову (БГУ), Д.А. Колесникову (БулГУ, Россия), P. Konarsky (Warszawa, Poland), K. Oyoshi, Y. Takeda (NIMS, Japan), G. Abrasonis (HZDR, Germany), R. Krause-Rehberg (Halle, Germany) за помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнялась также в рамках госконтракта № 16.552.11.7004 при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ.

Список литературы

- [1] Pogrebnyak A.D., Ponomarev A.G., Shpak A.P., Kunit-skii Yu.A. // Physics-Uspekhi. 2012. Vol. 55. N 3. P. 270–300.
- [2] Musil J., Vlcek J., Zeman P. // Advances in Applied Ceramics. 2008. Vol. 107. P. 148–154.
- [3] Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. // УФН. 2009. Vol. 179. Вып. 1. С. 35–64.
- [4] Zhang R.F., Argon A.S., Veprek S. // Phys. Rev. 2009. Vol. 79. P. 245–426.
- [5] Gale W.F., Totemeier Smithells T.C. Metals Reference Book. Butterworth-Heinemann, Oxford, 1976; Metallurgiya, M., 376 p.
- [6] Pogrebnyak A.D., Sobol O.V., Beresnev V.M. // Nanostructured Materials and Nanotechnology. IV: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Wiley. 2010. Vol. 31. N 7. P. 127–138.

- [7] Pogrebnyak A.D., Ruzimov Sh.M., Alotseva D.L., Zukovski P.V. et. al // Vacuum. 2007. Vol. 81. N 10. P. 1243–1251.
- [8] Simnra.com.
- [9] Pogrebnyak A.D., Ponomarev A.G., Kolesnikov D.A., Beresnev V.M., Komarov F.F., Mel'nik S.S., Kaverin M.V. // Technical Phys. Lett. 2012. Vol. 38. N 7. P. 623–626.
- [10] Krause-Rehberg R., Leipner H.S. Positron annihilation in Semiconductors. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 378 p.
- [11] Графутин В.И., Илюхина О.В., Мясущева Г.Г., Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Фунтиков Ю.В., Буцл П. // Ядерная физика. 2009. Т. 72. С. 1730–1739.
- [12] Kansu J. Sci. Forum. // 2001. Vol. 652. P. 363–365.
- [13] Графутин В.И., Прокопьев Е.П. // УФН. 2002. Т. 172. Вып. 1. С. 67–83.
- [14] Pogrebnyak A.D., Shpak A.P., Beresnev V.M. et.al // J. Nanoscience and Nanotechnology. 2012. Vol. 12. N 12. P. 9213–9219
- [15] Konarski P., Iwanejko I., Mierzejewska A., Diduszko R. // Vacuum. 2001. Vol. 63 (4). P. 679–683.
- [16] Konarski P., Iwanejko I., Mierzejewska A. // Appl. Surface Science. 2003. Vol. 203–204. P. 757–761.
- [17] Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M., Demianenko A.A., Baidak V.S., Komarov F.F., Kaverin M.V., Makhmudov N.A., Kolesnikov D.A. // Phys. Sol. Stat. 2012. Vol. 54. N 9. P. 1882–1890.
- [18] Pogrebnyak A.D., Shpak A.P., Beresnev V.M., Kirik G.V., Kolesnikov D.A., Komarov F.F., Konarski P., Makhmudov N.A., Kaverin M.V., Grudnitskii V.V. // Technical Phys. Lett. 2011. Vol. 37. N 7. P. 637–640.
- [19] Pogrebnyak A.D., Danilionok M.M., Uglov V.V., Erdybaeva N.K., Kirik G.V., Rusakov V.S., Shypylenko A.P., Zukovski P.V., Tuleushev Yu.Zh. // Vacuum 2009. Vol. 83. P. 235.
- [20] Хоменко А.В., Ляшенко Я.А. // Трение и износ. 2010. Т. 31. С. 412–422.
- [21] Погребняк А.Д., Дробышевская А.А., Береснев В.М., Кылышканов М.К., Кирик Г.В., Дуб С.Н., Комаров Ф.Ф., Шипыленко А.П., Тулеушев Ю.Ж. // ЖТФ. 2011. Т. 81. № 7. С. 124–134.
- [22] Khotenko A.V., Prodanov N.V. // Carbon. 2010. Vol. 48. P. 1234–1243.
- [23] Valyaev A.N., Ladysev V.S., Mendygaliev D.R., Pogrebnyak A.D., Valyaev A.A., Pogrebnyak N.A. // NIM B. 2000. Vol. 171. P. 481–486.
- [24] Ponomarev A.G., Miroshnichenko V.I., Storizhko V.E. // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 2003. Vol. 506. P. 20–25.