

Структура и свойства покрытий Ti–B–N, Ti–Cr–B–(N) и Cr–B–(N), полученных магнетронным распылением мишеней, приготовленных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

© Д.В. Штанский, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, А.Н. Швейко, И.А. Башкова, О.В. Малочкин, Е.А. Левашов, Н.Б. Дьяконова*, И.В. Лясоцкий*

Московский государственный институт стали и сплавов (Технологический университет),
119049 Москва, Россия

* ГНЦ „Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина“,
107005 Москва, Россия

E-mail: shtansky@shs.misis.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 24 июня 2004 г.)

Методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии исследованы структура и топография поверхности тонких пленок Ti–B–N, Ti–Cr–B–(N) и Cr–B–(N). Выполнен сравнительный анализ физических, механических и трибологических характеристик покрытий, включающий определение твердости, модуля упругости, упругого восстановления, критической нагрузки, коэффициента трения и скорости износа. Показано, что по своим физико-механическим и трибологическим свойствам покрытия Ti–B–N и Ti–Cr–B–N превосходят традиционные покрытия на основе TiN и Ti–C–N. Покрытия Ti–B–N и Ti–Cr–B–N, осажденные по оптимальным режимам, имели соответственно твердость 31–34 и 40–47 GPa, средний модуль упругости 378 и 506 GPa, коэффициент трения 0.49–0.6 и 0.45–0.52, скорость сухого износа $(3.4–4.6) \cdot 10^{-7}$ и $(6.0–6.8) \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ и максимальную критическую нагрузку 50 и 22 N. Обсуждаются особенности определения физико-механических свойств пленок при наноиндентировании и различный характер их износа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (грант № 1852).

Наноструктурные покрытия на основе системы Ti–B–N вызывают большой интерес благодаря высокой твердости [1–3], термической стабильности [4–6], стойкости к окислению при повышенных температурах [7], износо- [8–11] и коррозионной стойкости [12], устойчивости к ударным воздействиям [13] и высоким значениям электросопротивления [14]. Известно положительное влияние хрома на стойкость карбидов, боридов и нитридов титана к окислению [15] и на улучшение износостойкости, особенно при повышенных температурах [16]. Покрытия CrB по сравнению с другими боридами переходных металлов обладают высокой стойкостью к высокотемпературному окислению, поэтому являются перспективными термостойкими материалами [17].

В настоящей работе выполнено комплексное исследование структуры, физических, механических и трибологических свойств покрытий в системах Ti–B–N, Ti–Cr–B–(N) и Cr–B–(N). Покрытия наносились путем магнетронного распыления в среде аргона или газовой смеси аргона с азотом композиционных мишеней $\text{TiB}_2 + 2\text{TiN}$, $\text{TiB} + \text{Ti}_9\text{Cr}_4\text{V} + \text{Cr}_2\text{Ti}$ и CrB_2 , полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). СВС-компактирование проводилось с использованием экзотермических смесей порошков титана (марки ПТС), хрома (марки ПХ-1С), нитрида бора (марки СВС-М, чистота 99.0%) и бора аморфного коричневого. Влияние технологических параметров СВС-компактирования на состав, структуру и свойства функционально-градиентных ми-

шеней на основе TiB_2 и TiN подробно изучалось в [18]. Пористость полученных мишеней не превышала 5%.

Диаметр планарных мишеней составлял 125 mm, расстояние между подложкой и мишенью — 100 mm. В процессе распыления в вакуумной камере поддерживалось давление 0.2 Pa. В качестве подложек для осаждения покрытий использовались пластины монокристаллического кремния (100), нержавеющей хромистой стали типа 65X13 и твердого сплава ТТ8К6. Подготовка поверхности подложек включала в себя механическую полировку (нержавеющая сталь, твердый сплав) и ультразвуковую очистку в этиловом спирте. Подложки из твердого сплава подвергались дополнительной очистке ионами Ar^+ с использованием ионного источника щелевого типа (энергия ионов 1.5–2.0 keV, плотность тока, регистрируемого на подложке — 2–10 mA/cm²). Осаждению пленок Ti–B–N и Ti–Cr–B–(N) на твердый сплав предшествовало нанесение тонких подслоев Ti и TiN. В первые 1–2 min осаждения на подложки подавалось высокое отрицательное напряжение смещения $U_{\text{bias}} = -500 \text{ V}$. Время осаждения покрытий для разных подложек составляло 15–90 min. Величина подаваемого на подложки в процессе осаждения напряжения смещения изменялась в диапазоне от –400 до 0 V, температура подложек поддерживалась постоянной в интервале 100–400°C.

Фольги для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) готовились путем односторонней электроли-

Основные параметры осаждения и характеристики покрытий

№ покрытия	Мишень	Состав покрытия	T, °C	U _{bias} , V	N ₂ /(N ₂ + Ar)	Параметр решетки, nm	Подложка Si			Подложка ТТ8К6			μ	V _w ^{film} , ×10 ⁻⁷ mm ³ N ⁻¹ m ⁻¹	Влажность воздуха, %	L _c , N
							H, GPa	E, GPa	W _e , %	H, GPa	E, GPa	W _e , %				
1	TiB ₂ +2TiN	—	100	0	0	—	25	219	60	—	—	—	—	—	—	—
2		—	250	0	0	0.435	20	196	55	—	—	—	—	—	—	—
3		—	400	0	0	0.435	17	182	50	—	—	—	—	—	—	—
4		—	250	-125	0	0.437	15	181	48	—	—	—	—	—	—	—
5		TiB _{0,8} N _{0,4}	250	-250	0	0.434	32	260	67	34	380	60	0.6	3.4	54	30
6		—	250	-400	0	—	—	—	—	33	378	63	0.57	3.6	51	—
7		TiBN _{0,6}	250	-250	0.14	0.434	24	221	61	31	376	59	0.49	4.6	57	50
8	TiB +Ti ₉ Cr ₄ +Cr ₂ Ti	—	200	0	0	—	21	216	49	—	—	—	—	—	—	—
9		TiB _{1,3} Cr _{0,6}	200	-125	0	—	25	226	57	—	—	—	—	—	—	—
10		—	200	-250	0	—	20	217	53	—	—	—	—	—	—	—
11		—	200	0	0.14	0.430	21	214	52	—	—	—	—	—	—	—
12		TiBN _{0,6} Cr _{0,5}	200	-125	0.14	—	29	257	61	40	496	62	0.52	6	59	22
13		—	200	-250	0.14	0.430	34	268	63	47	517	70	0.45	6.8	59	—
14	CrB ₂	—	250	0	0	*	27	300	58	—	—	—	—	—	—	—
15		—	250	-125	0	//—//	28	310	53	—	—	—	—	—	—	—
16		—	250	-250	0	//—//	27	300	54	36	475	57	0.4	10.0	46	—
17		—	250	0	0.14	//—//	18	190	52	—	—	—	—	—	—	—
18		—	250	-125	0.14	//—//	18	190	52	—	—	—	—	—	—	—
19		—	250	-250	0.14	//—//	21	230	52	19	245	50	—	—	—	—

* Для покрытий 14–19 со структурой типа AlB₂ параметры решетки составляли $a = 0.306$ nm и $c = 0.297$ nm.

тической полировки с последующей доводкой на ионной пушке. Структура покрытий исследовалась на просвечивающем электронном микроскопе JEM-200CX при ускоряющем напряжении 200 kV. Распределение кристаллитов по размерам определялось по темнопольным изображениям структуры с использованием программного обеспечения ВидеоТест-4. Структура. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре Geigerflex с монохроматизированным CoK_α-излучением. Рентгеновские фотоэлектронные спектры получали на спектрометре PHI 5500 ESCA фирмы Perkin-Elmer. Спектры высокого разрешения снимали до и после ионного травления. Для калибровки шкалы энергии использовали энергию связи азота в нитриде титана. Топография поверхности пленок определялась на атомно-силовом микроскопе SPI3800N (Seiko Instrument Ltd., Япония). Твердость, модуль упругости и упругое восстановление определялись с помощью нанотвердомера (Nano Hardness Tester, CSM Instruments, Швейцария) по методу Оливера и Фарра [19,20] с использованием индентора Берковича. Коэффициент трения и скорость износа покрытий измерялись с помощью машины трения (Tribometer, CSM Instruments, Швейцария) по схеме „шарик-диск“ при нагрузках 2 и 5 N и линейной скорости 10 cm/s. В качестве контртела использовался шарик WC-6 wt.% Co диаметром 3 mm. Определение критической нагрузки, при которой происходит разрушение и отслаивание покрытий при царапании алмазной пирамидой, проводилось на установке Revetest (CSM Instruments, Швей-

цария). Критическую нагрузку L_c определяли двумя способами: визуально, при наблюдении в оптический микроскоп с увеличением ×200 по появлению трещин и сколов покрытия, и по изменению тока акустической эмиссии.

Параметры процесса осаждения — температура подложки (T), напряжение смещения (U_{bias}) и парциальное содержание азота в газовой смеси ($N_2/(N_2 + Ar)$) — приведены в таблице.

1. Покрытие CrB₂

Магнетронное распыление мишени CrB₂ в среде Ar приводит к образованию однофазных покрытий на основе фазы CrB₂ (структура AlB₂, C32) с размером кристаллитов, не превышающим 50 nm (рис. 1, a, b). В отличие от полученных ранее результатов, свидетельствующих о селективном магнетронном распылении мишени CrB₂ [17], параметры решетки $a = 0.297$ и $c = 0.307$ nm по данным ПЭМ не отличались от известных ранее величин для фазы CrB₂ (карточка № 34-269, картотека стандартов дифракционных данных JCPDS, Международный центр дифракционных данных), что свидетельствует о составе, близком к стехиометрическому. В покрытиях наблюдается аксиальная текстура, при которой ось c совпадает с направлением роста покрытий. Размер кристаллитов и текстура покрытий не зависят от величины напряжения смещения.

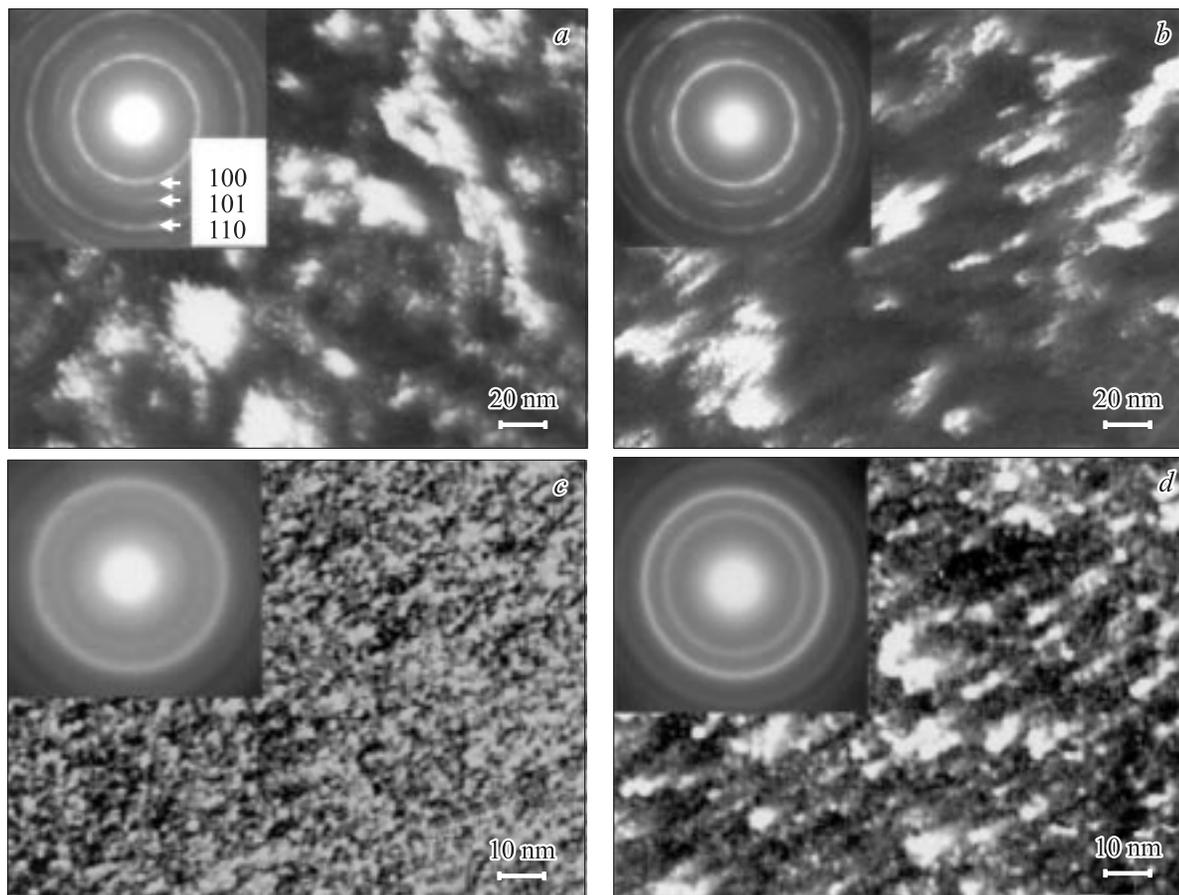


Рис. 1. Темнопольные изображения структуры и соответствующие им электронограммы покрытий Cr-B (*a, b*) и Cr-B-N (*c, d*), полученных при различных напряжениях смещения. $U_{\text{bias}}, \text{V}$: *a, c* — 0, *b, d* — 250.

2. Покрытия Cr-B-N

При распылении мишени CrB_2 в газовой смеси $\text{N}_2/(\text{N}_2 + \text{Ar}) = 0.14$ фазовый состав покрытий существенно не меняется, по крайней мере по отношению к кристаллической составляющей. Хотя положение кольцевых дифракционных максимумов на электронограммах в пределах точности измерений не меняется, наблюдается значительное уширение линий, что, в первую очередь, связано с уменьшением размера кристаллитов фазы CrB_2 . При отсутствии на подложке напряжения смещения масштаб контраста на темнопольных изображениях структуры составляет всего 1–5 nm, а при увеличении U_{bias} до -250 V достигает 2–10 nm (рис. 1, *c, d*). Текстура в покрытиях почти полностью отсутствует. С учетом литературных данных об отсутствии растворимости азота в структурах типа MeB_2 (Me — Ti, Mo, V, Cr) и постоянства параметров решетки фазы CrB_2 можно предположить, что азот располагается в основном в межзеренных аморфных прослойках, возможно, в виде BN [21], о чем, в частности, свидетельствует значительное снижение твердости покрытий Cr-B-N по сравнению с CrB_2 . Отметим, что ранее покрытия Cr-B-N

получали путем магнетронного распыления мишеней CrB_2 [17], CrB [22], а также посредством испарения Cr и B с помощью электронной пушки [23], однако, фаза CrB_2 в синтезированных пленках не наблюдалась.

3. Покрытия Ti-B-N

Основу покрытий Ti-B-N составляют нанокристаллические частицы с ГЦК структурой (рис. 2, *a, b*). На электронограммах покрытий наблюдаются размытые кольцевые отражения от ГЦК решетки вплоть до линии (422). Во всех исследованных образцах покрытий Ti-B-N текстура отсутствовала, за исключением покрытия 1, в котором наблюдалась слабая текстура типа (100). На рис. 3, *a* представлено распределение частиц по размерам в зависимости от состава рабочего газа. Средний размер кристаллитов по данным ПЭМ составлял 2 nm при осаждении покрытий в среде аргона и 3–4 nm при добавлении азота в газовую смесь.

Характерные рентгеновские спектры покрытий Ti-B-N представлены на рис. 4. На рентгенограммах покрытий наблюдается два широких максимума вблизи положений, соответствующих отражениям (111) и (200)

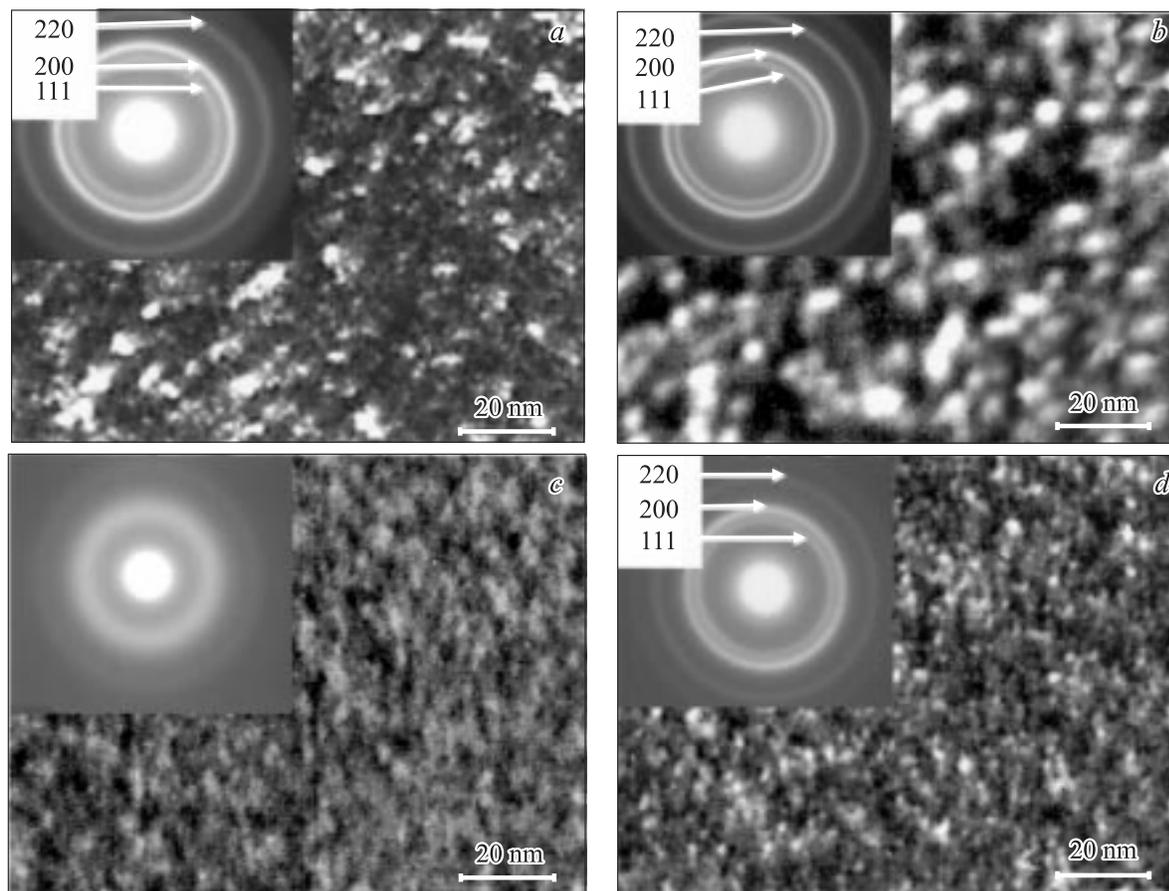


Рис. 2. Темнопольные изображения структуры и соответствующие им электронограммы покрытий Ti-B-N (*a, b*) и Ti-Cr-B-N (*c, d*), осажденных при $U_{\text{bias}} = -250 \text{ V}$ в аргоне (*a, c*) и газовой смеси $\text{N}_2/(\text{N}_2 + \text{Ar}) = 0.14$.

от ГЦК структуры с параметром решетки 0.433 nm , что значительно выше, чем 0.424 nm у TiN (картотека JCPDS, карточка № 38-1420).

Дополнительную информацию о фазовом составе покрытий можно получить, анализируя соответствующие РФЭ спектры. Максимумы в спектрах РФЭ обусловлены энергией связи электронов со своим ядром, что несет в себе информацию о ближайшем атомном окружении. РФЭ спектры уровня $1s$ азота ($\text{N}1s$) покрытий 5 и 7 имеют характерный максимум в положении 396.9 eV , что обусловлено связью азота с титаном в TiN. Наблюдается незначительное уширение спектров в сторону более высоких значений энергии связи, что свидетельствует о суперпозиции линий, соответствующих различным химическим состояниям. В покрытии 5 доля второго пика крайне незначительна. Аппроксимация спектра в покрытии 7 показала, что положение следующего пика (398.1 eV) обусловлено связью бора с азотом.

РФЭ спектры уровня $1s$ бора ($\text{B}1s$) после травления покрытий 5 и 7 представлены на рис. 5. В покрытии 5 наблюдается единственный максимум в положении 187.5 eV , что соответствует связи бора с титаном в дибориде титана. В спектре $\text{B}1s$ покрытия 7 наблюдается два характерных максимума в положениях 187.5

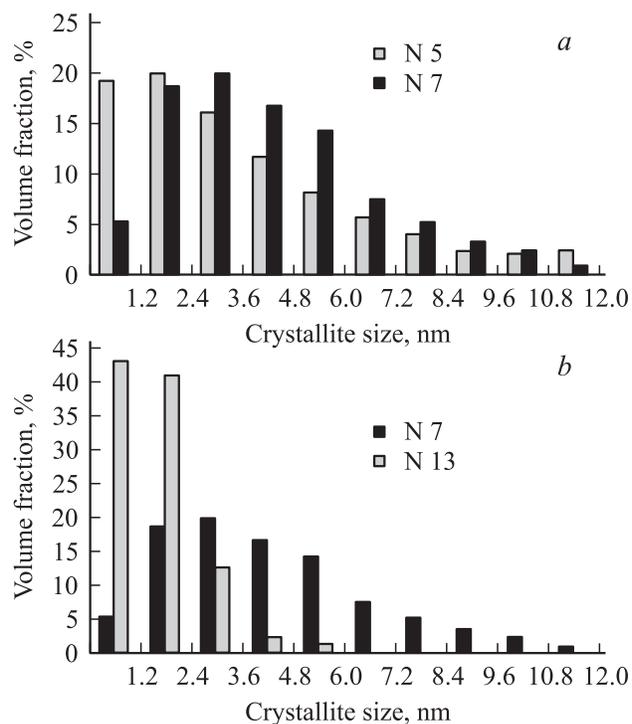


Рис. 3. Распределение кристаллитов по размерам в зависимости от содержания азота (*a*) и хрома (*b*).

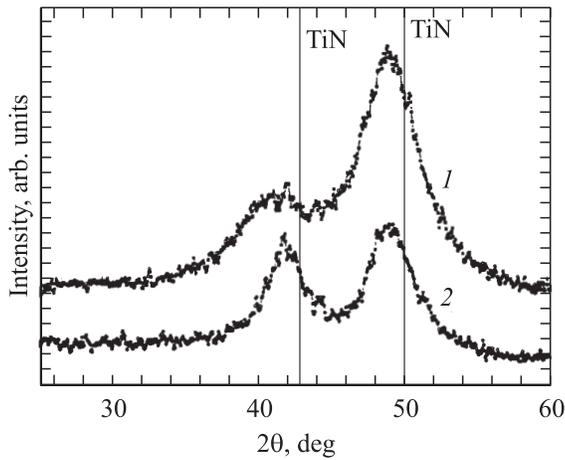


Рис. 4. Рентгеновские спектры покрытий 5 (1) и 7 (2) Ti-B-N.

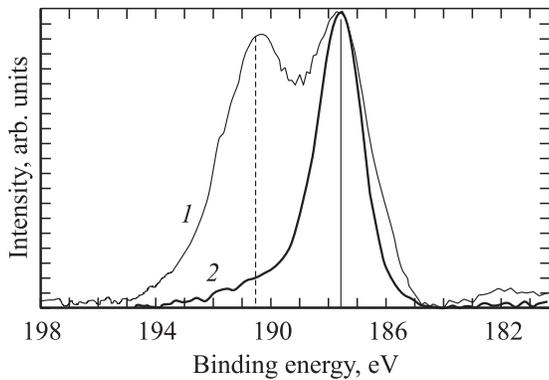


Рис. 5. РФЭ спектры покрытий Ti-B-N. Вертикальной сплошной и штриховой линиями отмечены значения энергии связи, соответствующие фазам TiB_2 (187.5 eV) и BN (190.5 eV). 1 — покрытие 7, 2 — покрытие 5.

и 190.5 eV, что обусловлено связью бора с титаном и азотом. Поскольку фазы TiB_2 и BN не выявляются методами рентгеновской и электронной дифракций, можно предположить, что бор находится в окружении азота и титана в аморфной фазе указанных составов. Это вывод согласуется со сделанными ранее предположениями о том, что бор в пленках Ti-B-N может находиться в квазиаморфной фазе типа TiB_2 [24] или BN [25].

Обобщая данные РФА, ПЭМ и РФЭ спектроскопии, можно отметить следующее. Структура покрытий Ti-B-N, осажденных в аргоне, состоит из нанокристаллических ГЦК частиц на основе TiN и аморфной фазы с составом, близким к TiB_2 . В покрытиях, полученных в смеси аргона с азотом, основу структуры составляет ГЦК фаза типа TiN. Высокая интенсивность пика B_{1s} 190.5 eV указывает на преимущественную связь бора с азотом в аморфной фазе; количество фазы TiB_2 значительно меньше, чем в образцах, осажденных в аргоне. Отметим, что составы покрытий 5 и 7 соот-

ветственно попадают в двухфазную TiN_x-TiB_2 и трехфазную $TiN-TiB_2-BN$ область на равновесной фазовой диаграмме, что качественно согласуется с результатами фазового анализа.

4. Покрытия Ti-Cr-B-(N)

По данным РФА и ПЭМ, покрытия Ti-Cr-B, осажденные в среде аргона, имели аморфную структуру (рис. 2, c). При введении азота в состав рабочего газа основу покрытий составляет ГЦК фаза с параметром

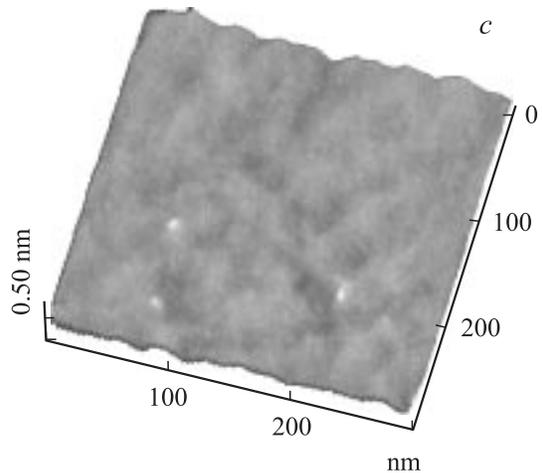
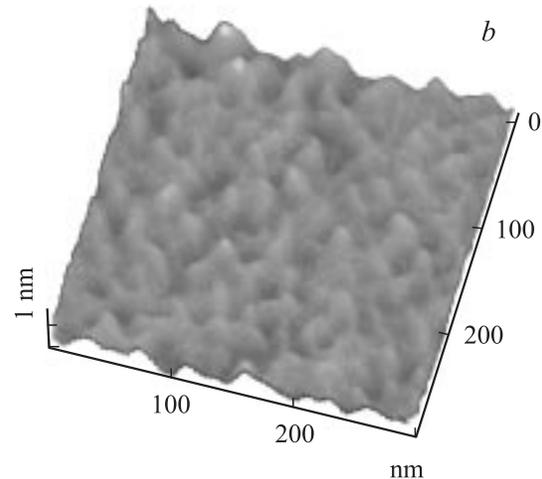
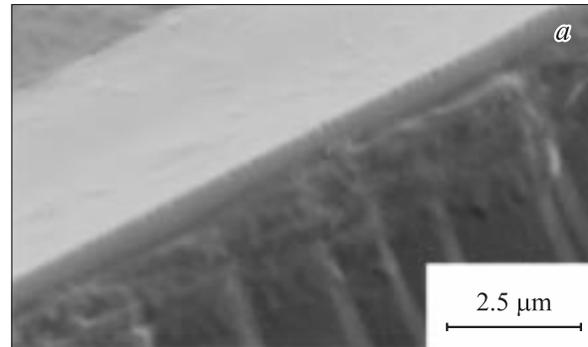


Рис. 6. Структура и топография поверхности пленок. a, b — Ti-Cr-B-N, c — Ti-B-N.

решетки 0.430 nm. При напылении покрытий без напряжения смещения наблюдается сильное уширение дифракционных максимумов. В этом случае масштаб контраста на темнопольных изображениях структуры практически не отличается от покрытий, осажденных в среде Ag, и составляет 1–2 nm (рис. 2, c, d). На рис. 3, d показано распределение частиц по размерам для покрытий Ti–Cr–B–(N). Видно, что введение в состав покрытий Ti–B–N хрома приводит не только к значительному уменьшению размера кристаллитов, но и к более узкому распределению частиц по размерам. Это связано с тем, что хром в составе покрытия препятствует росту зерен и стимулирует зарождение новых кристаллитов.

По данным РФЭ спектроскопии, покрытие 12 состоит из смеси фаз $TiN_{1-x} + CrB_2$, о чем свидетельствует наличие максимумов в спектрах уровня $2p$ титана ($Ti2p$), $2p$ хрома ($Cr2p$), $1s$ и $N1s$ соответственно в положениях 454.8 eV (TiN), 574.3 eV (CrB_2), 188.0 eV (CrB_2) и 397.3 eV. Небольшое смещение линии $N1s$ в сторону большего значения энергии связи относительно TiN (396.9–397.2 eV) свидетельствует о недостатке азота относительно стехиометрического состава.

Параметр ГЦК решетки для всех исследованных покрытий существенно превышает эту величину для TiN (0.424 nm), что может быть связано с наличием макронапряжений. Следует отметить, что значения параметра решетки не зависят от напряжения смещения и не отличаются при нанесении покрытий на кремний и нержавеющую сталь, т.е. на материалы с различным коэффициентом термического расширения. Это свидетельствует об отсутствии вклада термических макронапряжений в общую величину сжимающих напряжений. Более низкие значения параметра решетки покрытий Ti–Cr–B–N по сравнению с Ti–B–N могут быть обусловлены заменой титана хромом в металлической подрешетке.

Электронно-микроскопическое исследование покрытий Ti–B–N и Ti–Cr–B–N на поперечных срезах показало отсутствие столбчатой структуры (рис. 6, a). Поверхность пленок исключительно ровная, среднеквадратичные значения шероховатости поверхности пленок Ti–B–N и Ti–Cr–B–N на кремниевой подложке, полученные с площади $0.5 \times 0.5 \mu m$, соответственно составляли 0.08 и 0.19 nm (рис. 6, b, c).

5. Физические и механические свойства

Твердость (H), модуль упругости (E) и упругое восстановление (W_e) пленок определялись на нанотвердометре с использованием индентора Берковича при нагрузках 1.5–7.5 mN. Детальное описание метода наноиндентирования покрытий при малых нагрузках и факторах, влияющих на измеряемые величины, выполнено, например, в работе [26]. Суть метода состоит в аппроксимации начального участка разгрузочной кривой степенной функцией $P_{max} = B(h - h_f)^m$, где P_{max} —

максимальная нагрузка, h — глубина проникновения индентора, h_f — глубина проникновения индентора после снятия нагрузки, B и m — эмпирически определяемые параметры. Наклон начального этапа разгрузочной кривой определяет жесткость материала

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{h=h_{max}} = mB(h_{max} - h_f)^{m-1}.$$

Глубина проникновения индентора h_c , при которой отпечаток повторяет форму алмазной пирамиды, также определяется из графика нагружение–разгрузка по формуле $h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S}$, где h_{max} — максимальная глубина проникновения индентора, $\varepsilon = 0.75$ для пирамиды Берковича. H и E рассчитываются по формулам $H = \frac{P_{max}}{A}$, $E_{eff} = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}}$ и $\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}$, где ν — коэффициент Пуассона покрытия, $\beta = 1.034$ для пирамиды Берковича, A — площадь проекции отпечатка, определяемая из глубины максимального проникновения индентора h_{max} . Для алмазного индентора коэффициент Пуассона ν_i и модуль упругости E_i соответственно составляют 0.07 и 1141 GPa. Перед началом измерений проводилась тщательная калибровка прибора с целью определения точки контакта индентора с поверхностью образца и поправки на несовершенство формы острия индентора. Величину упругого восстановления покрытий определяли по формуле

$$W_e = \frac{(h_{max} - h_f)}{h_{max}}.$$

Вычисление величин H и E покрытий на кремнии проводилось как минимум по пяти точкам при каждой нагрузке. При определении указанных величин у покрытий на твердом сплаве количество измерений было увеличено до 15–20. Это связано с неоднородностью структуры сплава ТТ8К6, состоящей из зерен твердой карбидной фазы и мягкой Со-связки. Для анализа выбирались измерения с одинаковым видом кривых нагружение/разгрузка, соответствующих отклику системы покрытие/карбид (Ti, W, Ta)C. Результаты измерений приведены в таблице. Максимальные значения твердости покрытий Ti–B–N, равные 33–34 GPa, хорошо согласуются с полученными ранее результатами [11,27]. Значения модуля Юнга исследованных покрытий, осажденных на подложки из твердого сплава, составляли 370–380 GPa. В литературе наблюдается широкий разброс значения модуля Юнга пленок Ti–B–N: от 325 GPa [25] до 430–480 GPa [14]. Это ниже, чем у объемных соединений TiN (618 GPa) и TiB₂ (550–580 GPa) [14]. Известно, что незначительная пористость материала может приводить к существенному уменьшению модуля упругости [28], поэтому более низкие значения E могут быть связаны с пониженной плотностью вследствие высокой объемной доли дефектов и некогерентных границ раздела в наноструктурных тонких пленках.

Значения H , E и W_e для покрытий Ti–Cr–B–(N) и Cr–B–(N), осажденных на подложки из кремния и

твердого сплава ТТ8К6, приведены в таблице. В системе Ti–Cr–B–N были получены покрытия с рекордно высокими значениями твердости (47 GPa). Эти покрытия также показали высокое упругое восстановление при снятии нагрузки, достигающее 70%. В покрытиях Cr–B–(N) на подложках из твердого сплава можно выделить две группы значений твердости и модуля упругости в зависимости от среды осаждения: $H = 36$ GPa, $E = 475$ GPa (Ar) и $H = 19$ GPa, $E = 245$ GPa (Ar + 14N₂). Следовательно, физико-механические свойства покрытий Cr–B–(N) в основном определяются составом покрытий и в меньшей степени напряжением смещения. Стоит отметить, что твердость пленок CrB₂, полученных в настоящей работе значительно превосходит твердость пленок Cr–B (17–21 GPa), полученных ранее [17,22].

Обращает на себя внимание тот факт, что значения твердости и модуля упругости покрытий, осажденных на твердый сплав, как правило, превышают соответствующие значения у покрытий, нанесенных на кремний при тех же режимах. Для значений модуля упругости эта разница выше, чем для твердости. Такое различие связано, по-видимому, с тем, что дальнедействующие поля упругих напряжений, вызываемые проникновением индентора в глубь покрытий, не ограничиваются толщиной покрытия, а достигают материала подложки [29]. Действительно, значения модулей упругости твердого сплава и кремния, используемых в настоящей работе, составляют соответственно 450 и 172 GPa. Толщина пленок на кремнии и твердом сплаве не превышала 0.7–0.8 и 1.5–2 μm, а максимальная глубина проникновения индентора достигала 100 и 120 nm. Также следует отметить, что значения модуля упругости покрытий на Si в 2–2.5 раза ниже, чем у объемных материалов. Эту разницу можно объяснить, исходя из предположения, что значения модуля упругости, измеряемые при наноиндентировании твердых покрытий на относительно мягких подложках, близки к значениям модуля сдвига, а не модуля Юнга [30,31]. Так, по данным [32], значения модуля Юнга и модуля сдвига соответственно составляют 541 и 237 GPa для TiB₂ и 440 и 170 GPa для TiN.

6. Трибологические свойства

Для проведения трибологических испытаний покрытия Ti–B–N, Ti–Cr–B–(N) и Cr–B–(N) осаждались на подложки из твердого сплава ТТ8К6 с предварительно нанесенными на них подслоями Ti и TiN с целью увеличения адгезии. На рис. 7 приведены кривые зависимости коэффициента трения μ от количества циклов испытаний. Коэффициент трения покрытий Ti–B–N, осажденных в среде Ar, составлял 0.57–0.6, что сопоставимо с коэффициентом трения TiN (0.55) [33], однако значительно ниже, чем у Ti–B–N (0.85–0.95) [11,13,34]. С уменьшением содержания бора и увеличением азота в покрытии коэффициент трения понижался до 0.49. Более низкий коэффициент трения в покрытии 7 по

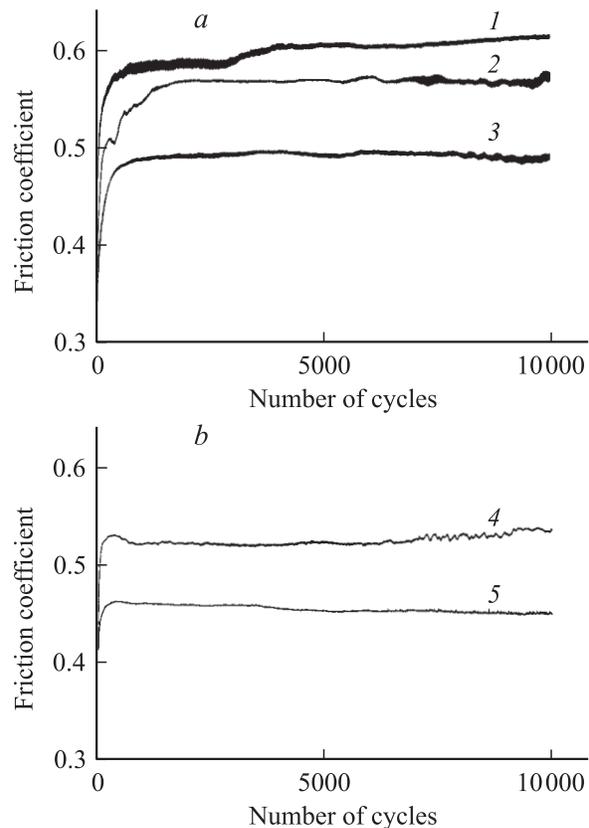


Рис. 7. Зависимость коэффициента трения покрытий Ti–B–N (a) и Ti–Cr–B–N (b) от количества циклов испытаний. 1–5 — покрытия 5–7, 12, 13 соответственно.

сравнению с покрытиями 5 и 6 может быть также связан с наличием фазы BN. Ранее было показано, что коэффициент трения покрытий Ti–B–N зависит от влажности воздуха, снижаясь с 0.9 при влажности 15% до 0.4 при 85% [35]. В настоящей работе коэффициент трения 0.49 был зафиксирован при влажности воздуха 57%.

Зависимость коэффициента трения от количества циклов испытаний не менялась при введении хрома в состав пленок. Покрытия показали стабильно низкий коэффициент трения 0.45 (покрытие 13) и 0.52 (покрытие 12) на всем протяжении испытаний. Можно отметить общую закономерность, присущую покрытиям Ti–B–N и Ti–Cr–B–N, — понижение коэффициента трения при повышении содержания азота в покрытии либо за счет введения азота в состав рабочего газа, либо за счет подачи на подложку отрицательного напряжения смещения.

Необходимо отметить различный характер износа покрытий Ti–B–N и Ti–Cr–B–N. В первом случае наблюдается равномерный абразивный износ трущейся пары, сопровождающийся интенсивным выносом продуктов износа из канавки (рис. 8). Из анализа профиля вертикального сечения канавки износа следует, что по краям канавки образуются навалы из продуктов износа, высота которых приблизительно соответствует глубине канавки

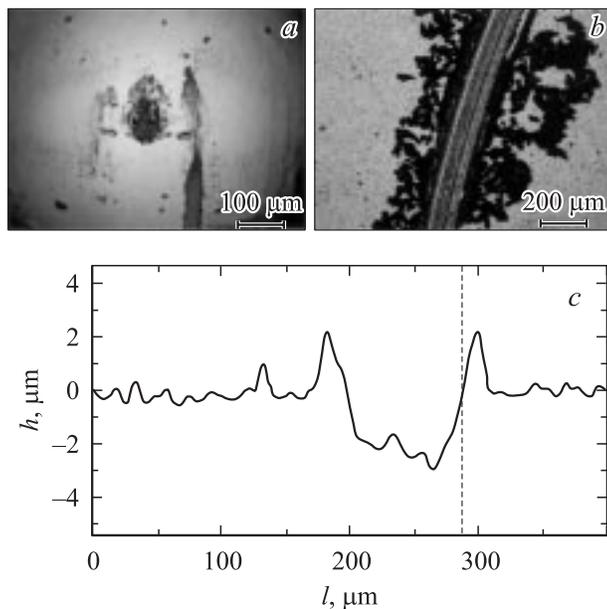


Рис. 8. Фотографии области износа контртела (шарик WC + 6 wt.% Co диаметром 3 mm) (a) и покрытия Ti-B-N (5) после 10 000 циклов испытаний при нагрузке 5 N и скорости вращения 10 cm/s (b). c — профилограмма канавки износа.

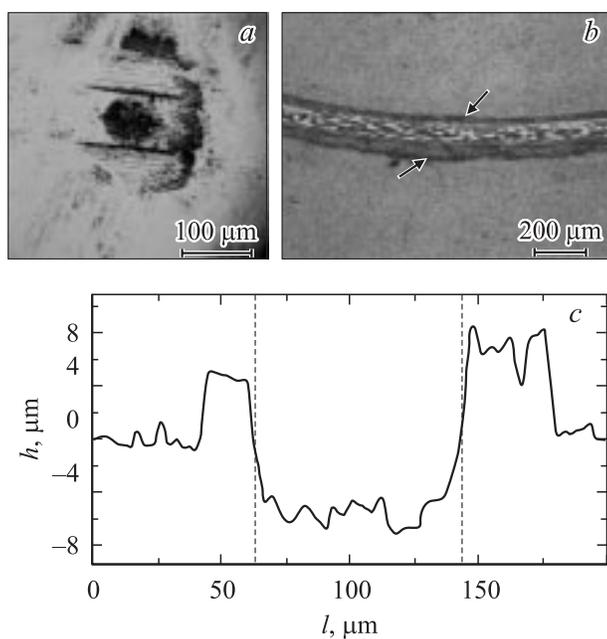


Рис. 9. Фотографии области износа контртела (шарик WC + 6 wt.% Co диаметром 3 mm) (a) и покрытия Ti-Cr-B-N (12) после 10 000 циклов испытаний при нагрузке 5 N и скорости вращения 10 cm/s (b). c — профилограмма канавки износа. Стрелками показаны навалы из продуктов износа.

износа (рис. 8, c). Заостренная форма вершины навалов свидетельствует об отсутствии адгезионного контакта с поверхностью шарика. Область износа шарика представляет собой характерный круг со следами продуктов

износа на противоположных краях (рис. 8, a). В случае покрытий Ti-Cr-B-N наблюдается формирование переходного слоя из продуктов износа, изменяющего характер износа шарика. На рис. 9, b, c видно, что в процессе испытаний происходит интенсивное налипание продуктов износа по границам канавки и образование навалов (показаны стрелками). На профилограмме вертикального сечения канавки износа отчетливо видны плоские вершины навалов как следствие абразивного взаимодействия между продуктами износа и контртелом. В результате, область наиболее интенсивного износа шарика в процессе испытаний постепенно смещается к краям дорожки, где расположены навалы. Соответственно области наиболее интенсивного износа шарика расположены симметрично и имеют форму сегментов (рис. 9, a).

Коэффициент трения покрытий Cr-B и Cr-B-N, испытанных при нагрузке 5 N, имел характерный максимум на начальном этапе износа, достигающий величины 0.7–0.8 (рис. 10). Скорость износа контртела была значительно выше, чем в случае покрытий Ti-B-N и Ti-Cr-B-(N). Это свидетельствует о сильном адгезион-

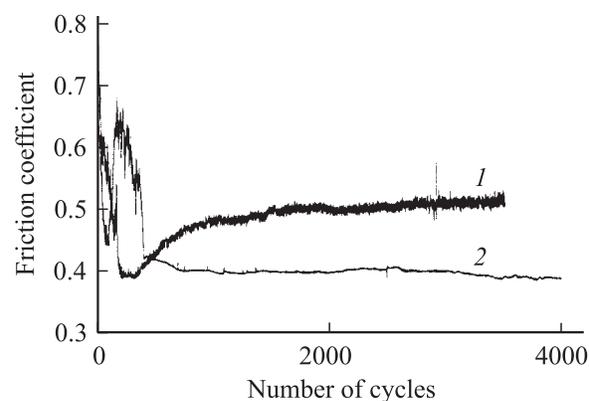


Рис. 10. Зависимость коэффициента трения покрытий Cr-B-N от количества циклов испытаний. 1 — покрытие 19 (5 N); 2 — покрытие 16 (2 N).

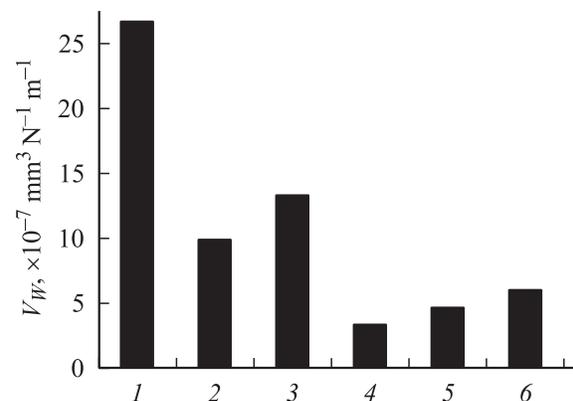


Рис. 11. Сравнение скорости износа различных покрытий. 1 — TiN, 2 — Ti-C-N, 3 — Ti-Si-N [36], 4 — Ti-B-N (5), 5 — Ti-B-N (7), 6 — Ti-Cr-B-N (12).

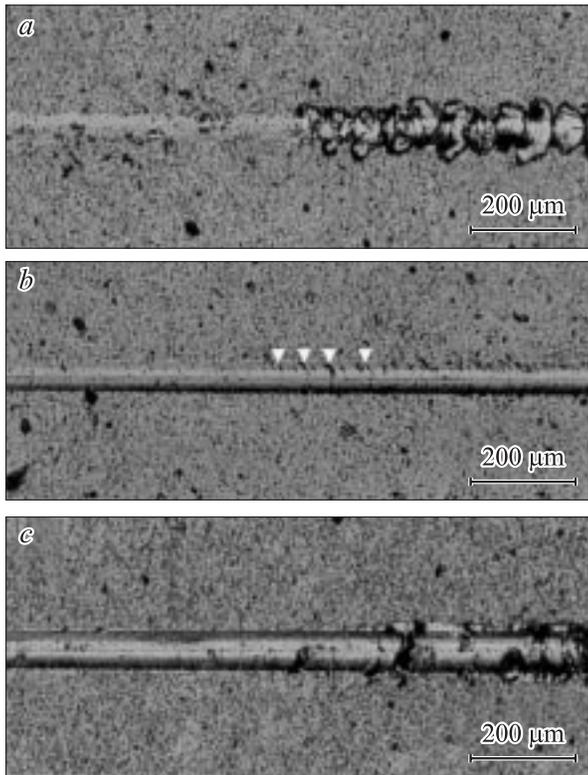


Рис. 12. Структура покрытий в зоне разрушения при царапании алмазной пирамидой с увеличивающейся нагрузкой. *a* — покрытие Ti–Cr–B–N (12), критическая нагрузка $L_c = 22$ N, *b* — покрытие Ti–B–N (5), $L_c = 30$ N, *c* — покрытие Ti–B–N (7), $L_c = 50$ N.

ном взаимодействии в точке контакта трущейся пары и об интенсивном образовании продуктов износа, приводящем к изменению коэффициента трения. Приблизительно через 200 циклов коэффициент трения снижался до 0.4, оставаясь постоянным в течение 120 циклов (кривая 1). Последующее увеличение коэффициента трения до 0.5 связано с полным истиранием покрытия. При проведении испытаний покрытия CrB_2 без подслоев с нагрузкой 2 N покрытие простояло 10 000 циклов (кривая 2 на рис. 10).

На рис. 11 приведены сравнительные диаграммы скоростей износа покрытий Ti–B–N и Ti–Cr–B–N в сравнении с покрытиями TiN, Ti–C–N и Ti–Si–N [36], полученных путем магнетронного распыления мишеней Ti, $\text{TiC}_{0.5}$ и $\text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{Ti}$. Значения скорости износа для покрытий Ti–B–N составляют $(3.4–4.6) \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$, а для покрытий Ti–Cr–B–N — $(6.0–6.8) \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$. Как видно из диаграммы, скорость износа покрытий Ti–B–N и Ti–Cr–B–N значительно ниже, чем у TiN, Ni–C–N и T–Si–N. По своей износостойкости покрытия Ti–B–N и Ti–Cr–B–N также превосходят покрытия Ti–B–N, полученные ранее, имеющие скорость износа $10^{-4}–10^{-6} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ [9] и

$(3–4.5) \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ [13]. Согласно классической теории износа, низкий абразивный износ обычно связан с высокой твердостью. Материалы с высокой вязкостью разрушения должны обладать высокой стойкостью к пластической деформации, для оценки которой используется параметр H^3/E^2 [37]. Поэтому материалы с высоким значением параметра H^3/E^2 должны иметь повышенную трещиностойкость. Однако, в настоящей работе не выявлено зависимости между значениями твердости, H^3/E^2 и износостойкостью покрытий. Вместо этого другие факторы, такие как состав и свойства продуктов износа, а также адгезия покрытий, могут определять поведение покрытий в процессе трения и износа.

Для определения адгезионной прочности покрытий проводились склерометрические испытания. Значения критической нагрузки L_c , при которой происходит образование трещин или отслаивание участков покрытия, приведены в таблице. Фотографии области начала разрушения пленок при царапании алмазной пирамидой с увеличивающейся нагрузкой представлены на рис. 12. Отметим, что покрытия 5 и 7 при близких значениях H , E и W_e имеют различный характер разрушения при достижении критической нагрузки соответственно 30 и 50 N. Уменьшение прочности сцепления покрытия с подложкой при увеличении содержания бора в покрытиях Ti–B–N отмечалось ранее [38] и может быть связано с повышением уровня микронапряжений вследствие измельчения структуры и увеличения объемной доли дефектов и некогерентных границ раздела.

Таким образом, комбинация различных методов позволила определить структуру и фазовый состав покрытий Ti–B–N, Ti–Cr–B–(N) и Cr–B–(N). Оптимальными с точки зрения механических и трибологических свойств являются наноструктурные смеси TiN + TiB₂, TiN + TiB₂ + BN и TiN_{1-x} + CrB₂, в которых одна или несколько структурных составляющих может быть в аморфном состоянии. Покрытия, осажденные по оптимальным режимам, имели высокие твердость, износостойкость и адгезию с подложкой, а также низкий коэффициент трения.

Авторы признательны М.И. Петржику за помощь в экспериментах по наноиндентированию и склерометрии.

Список литературы

- [1] P. Losbichler, C. Mitterer, P.N. Gibson, W. Gissler, F. Hofer, P. Warbichler. Surf. Coat. Technol. **94–95**, 297 (1997).
- [2] S. Veprek, P. Nesladek, A. Niederhofer, F. Glatz, M. Jilek, M. Šima. Surf. Coat. Technol. **108–109**, 138 (1998).
- [3] R.A. Andrievski, G.V. Kalinnikov. Surf. Coat. Technol. **142–144**, 573 (2001).
- [4] Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, А.Е. Облезов, Д.В. Штанский. Докл. РАН **1**, 384, 1 (2002).
- [5] P. Karvankova, M.G.J. Veprek-Heijman, O. Zindulka, A. Bergmaier, S. Vepzek. Surf. Coat. Technol. **163–164**, 149 (2003).
- [6] C. Mitterer, P.H. Mayrhofer, J. Musil. Vacuum **71**, 279 (2003).
- [7] S. Veprek. J. Vac. Sci. Technol. **17**, 5, 2401 (1999).

- [8] Д.В. Штанский, Е.А. Левашов, Н.Н. Хавский, Дж.Дж. Мур. Изв. вузов. Цв. металлургия **1**, 59 (1996).
- [9] J.L. He, S. Miyake, Y. Setsuhara, I. Shimizu, M. Suzuki, K. Numata, H. Saito. Wear **249**, 498 (2001).
- [10] C. Heau, J.P. Terrat. Surf. Coat. Technol. **108–109**, 332 (1998).
- [11] M. Stoiber, C. Mitterer, T. Schoeberl, E. Badisch, G. Fontaivo, R. Kullmer. J. Vac. Sci. Technol. B **21**, 3, 1084 (2003).
- [12] M. Tamura, H. Kubo. Surf. Coat. Technol. **54–55**, 255 (1992).
- [13] C. Rebbholz, H. Ziegele, A. Leyland, A. Matthews. J. Vac. Sci. Technol. **5**, 2851 (1998).
- [14] Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, Н.П. Кобелев, Я.М. Сойфер, Д.В. Штанский. ФТТ **39**, 10, 1859 (1997).
- [15] L. Donohue, I.J. Smith, W.-D. Münz, I. Petrov, J.E. Greene. Surf. Coat. Technol. **94–95**, 226 (1997).
- [16] E. Pflüger, A. Schröer, P. Voumard, L. Donohue, W.-D. Münz. Surf. Coat. Technol. **115**, 17 (1999).
- [17] M. Zhou, M. Nose, Y. Makino, K. Nogi. Thin Solid Films **343–344**, 234 (1999).
- [18] Е.А. Левашов, Д.В. Ларихин, Д.В. Штанский, А.С. Рогачев, А.Э. Григорян. Цв. металлы **5**, 49 (2002).
- [19] G.M. Pharr. Mater. Sci. Eng. **253**, 151 (1998).
- [20] G.M. Pharr, W.C. Oliver, F.R. Brotzen. J. Mater. Res. **3**, 613 (1992).
- [21] M.A. Baker, T.P. Mollart, P.N. Gibson, W. Gissler. J. Vac. Sci. Technol. **15**, 2, 284 (1997).
- [22] Y. Sakamoto, M. Nose, T. Mae, E. Honbo, M. Zhou, K. Nogi. Surf. Coat. Technol. **174**, 444 (2003).
- [23] S.M. Aouadi, F. Namavar, E. Tobin, N. Finnegan, R.T. Haasch, R. Nilchiani, J.A. Turner, S.L. Rohde. J. Appl. Phys. **91**, 3, 1040 (2002).
- [24] A. Gupper, A. Fernández, C. Fernández-Ramos, F. Hofer, C. Mitterer, P. Warbichler. Monatshefte für Chemie **133**, 837 (2002).
- [25] S.M. Aouadi, F. Namavar, T.Z. Goroshnyy, S.L. Rohde. Surf. Coat. Technol. **160**, 145 (2002).
- [26] Р.А. Андриевский, Г.В. Калинин, N. Hellgren, P. Sandstrom, Д.В. Штанский. ФТТ **42**, 9, 1624 (2000).
- [27] R. Wiedemann, V. Weihnacht, H. Oettel. Surf. Coat. Technol. **116–119**, 302 (1999).
- [28] D. Schneider, Th. Schwarz, H.-P. Buchkremer, D. Stöver. Thin Solid Films **224**, 177 (1993).
- [29] R. Saha, W.D. Nix. Acta Mater. **50**, 23 (2002).
- [30] S. Veprek, S. Mukherjee, P. Karvankova, H.-D. Männling, J.L. He, J. Xu, J. Prochazka, A.S. Argon, A.S. Li, Q.F. Fang, S.Z. Li, M.H. Manghnani, S. Tkachev. MRS Symp. Proc. **750**, Y 1.3 (2002).
- [31] D.V. Shtansky, E.A. Levashov, N.A. Glushankova, N.B. D'yakonova, S.A. Kulinich, M.I. Petzhik, F.V. Kiryukhantsev-Korneev, F. Rossi. Surf. Coat. Technol. **182**, 101 (2004).
- [32] Р.А. Андриевский, И.И. Спивак. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. Справочник. Металлургия, Челябинск (1989). 368 с.
- [33] K.N. Jallad, D. Ben-Amotz. Wear **252** 956 (2002).
- [34] H. Hollek, V. Schier. Surf. Coat. Technol. **76–77**, 328 (1995).
- [35] R. Kullmer, C. Lugmair, A. Figueras, J. Bassas, M. Stoiber, C. Mitterer. Surf. Coat. Technol. **174–175**, 1229 (2003).
- [36] D.V. Shtansky, I.V. Lyasotsky, N.B. D'yakonova, F.V. Kiryukhantsev-Korneev, S.A. Kulinich, E.A. Levashov, J.J. Moore. Surf. Coat. Technol. **182**, 204 (2004).
- [37] A. Leyland, A. Matthews. Wear **246**, 1 (2000).
- [38] W. Gissler. Surf. Coat. Technol. **68/69**, 556 (1994).