

МИНИСТЕРСТВА ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ,
МОЛОДЕЖИ И СПОРТА УКРАИНЫ
СУМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Ахммад М. Махммуд Албу-Бадри

УДК 621.715.539.376

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА
ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Ti, Al, Zr , Si и N**

01.04.07 – физика твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

Погребняк А.Д.,

доктор физико – математических наук,

профессор

Сумы – 2013

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
РАЗДЕЛ 1	
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ	11
1.1 Физические основы создания покрытий с нанокристаллической структурой.....	11
1.2. Ионно-плазменные методы формирования покрытий с нанокристаллической структурой	16
1.2.1. Физические методы осаждения покрытий.....	16
1.3. Физико-механические свойства покрытий с нанокристаллической структурой.....	20
Выводы к Разделу 1	34
РАЗДЕЛ 2	
ОБОРУДОВАНИЕ, МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ	35
2.1. Материалы, использованные в работе.....	35
2.2. Оборудование для нанесения покрытий.....	36
2.3. Методы исследования структуры, фазового и элементного состава покрытий	43
2.3.1. Исследование элементного состава и морфологии поверхности покрытий	43
2.3.2. Исследование структуры и фазового состава.....	46
2.4. Определение механических характеристик	49
2.5. Трибологические испытания	53
Выводы к Разделу 2.....	58

РАЗДЕЛ 3**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА, ФАЗОВОГО СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОКРЫТИЙ С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО - ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ..... 59**

3.1. Морфология поверхности и элементный состав покрытий TiN, Ti-Al-N; Ti-Si-N, полученных вакуумно-дугового методом [96,97] 59

3.2. Элементный состав и морфология поверхности нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N [99] 76

3.3. Фазовый состав нанокompозитных покрытий на основе TiN; Ti-Al-N; Ti-Si-N; Ti-Zr-Si-N..... 82

Выводы к Разделу 3..... 91

РАЗДЕЛ 4**МЕХАНИЧЕСКИЕ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ TiN; Ti-AL-N; Ti-Si-N; Ti-Zr-Si-N..... 92**

4.1. Механические свойства покрытий TiN; Ti-Al-N; Ti-Si-N, полученные ионно-плазменными методами осаждения [99, 124, 130] 93

4.2. Механические характеристики покрытий на основе Zr, Ti, Si и N 98

4.3. Адгезионная прочность нанокompозитных покрытий..... 104

4.4. Влияние ионно-плазменной обработки на адгезионную прочность покрытий Ti-Zr-Si-N..... 106

Выводы к Разделу 4..... 109

РАЗДЕЛ 5**Триботехнические характеристики нанокompозитных покрытий..... 110**

5.1. Физические факторы, влияющие на триботехнические характеристики ... 111

5.2. Триботехнические характеристики покрытий на основе системы TiN, Ti-Al-N, Ti-Si-N 116

5.2.1. Фрикционные свойства систем «подложка Сталь 45 – Al₂O₃» , «покрытие Ti-Si-N – Al₂O₃» 116

5.2.2. Фрикционные свойства систем « покрытие TiN – сталь 45 » , «покрытие Ti-Al-N – сталь 45»	118
5.2.3. Триботехнические характеристики системы «покрытие Zr-Ti-S – Al ₂ O ₃ »	122
5.3. Высокотемпературные испытания многокомпонентных покрытий Ti-Zr- Si-N	124
Выводы к Разделу 5.....	130
ВЫВОДЫ	131
БЛАГОДАРНОСТИ	133
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	134

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

АСМ – атомно-силовой микроскоп

АЭ – акустическая эмиссия

Метод РОР – метод Резерфордского обратного рассеяния

Метод ЭЛП – метод электронно-лучевой плавки

ОКР – область когерентного рассеивания

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ

РЭМ – растровая электронная микроскопия

СТМ – сканирующий туннельный микроскоп

ЭДС – энергодисперсионный спектрометр

CVD – химическое осаждение

MSPLD – импульсно-лазерное осаждение

PCVD – плазменно-химическое осаждение

PVD – физическое осаждение

E – модуль упругости твердого тела

H – твердость вещества

H_{max} – максимальная твердость

d – диаметр зерна (кристаллита)

L_{C1} – параметр, характеризующий момент появления первой трещины

L_{C2} – параметр, характеризующий отслаивание участков покрытия

L_{C3} – параметр, характеризующий пластичное истирание покрытия

P – давление рабочего (реакционного) газа

$T_{отж}$ – температура отжига

$T_{кр}$ – температура кристаллизации

$U_{CM}^{BЧ}$ – импульсный высокочастотный потенциал смещения

ε – параметр деформации

ν – коэффициент Пуассона

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Наиболее перспективным и развивающимся способом повышения работоспособности рабочих поверхностей изделий является формирование на инструментальных и конструкционных материалах износостойких ионно-плазменных покрытий на основе нитридов и карбидов тугоплавких элементов [1-27]. Однако в процессе исследования выяснилось, что они имеют ряд недостатков, ограничивающих перспективу их использования в промышленности. Они имеют низкую термостойкость стойкость [6]. При нагреве изделия к примеру с наиболее распространенным покрытием TiN выше 550°C [28-31] на поверхности покрытия начинает расти хрупкий с низкой адгезией слой оксида титана, который быстро разрушает защитную стойкость покрытия, также недостаточными для современного уровня развития техники и технологии оказались механические и триботехнические свойства этих покрытий.

В настоящее время появился новый класс покрытий – нанокompозитные со средним размером зерен менее 100 нм, состоящие из покрытия на основе нитрида титана легированного элементами на основе тугоплавких металлов [31-64]. При этом значительно увеличивается объемная доля границ раздела вследствие чего такие покрытия проявляют в ряде случаев уникальное сочетание физико-механических свойств: высокую твердость, износостойкость, окислительную стойкость и, одновременно, высокий коэффициент упругого восстановления и низкий коэффициент трения. Среди существующих технологий получения таких покрытий наиболее перспективными являются усовершенствованные вакуумные ионно-плазменные методы. Эти технологии оказывают влияние на формирование структуры и фазового состава покрытий. В процессе осаждения, также возможно формирование аморфной структуры, уменьшение размера зерен, получение новых химических соединений, что позволяет значительно улучшить их физико-механические свойства. Поэтому актуальной задачей в настоящее время является применение методов ионно-плазменного осаждения к получению нанокompозитных покрытий на основе нитрида титана.

Исследования влияния легирования различными тугоплавкими материалами, изучение их физико-механических и триботехнических свойства.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Работа выполнялась в соответствии с тематическими планами научно-исследовательских работ Сумского государственного университета, а также в рамках проекта Ф41/20-2011 ГФФИ в Украине и Т11К-058 БРФФИ с Белорусской стороны.

Цель работы и задачи исследований. Цель диссертационной работ заключается в разработке физико-технологических основ получения твердых нанокompозитных покрытий на основе TiN легированных Al, Si, Zr, изучения их физико-механических и триботехнических свойств.

Для достижений указанной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Изучить влияние физических параметров осаждения (давление рабочего газа – азота, смеси газов Ar/N; импульсного ВЧ потенциале смещения и способа осаждения) на изменения элементного и фазового состава пленок TiN, Ti-Al-N, Ti-Si-N, Ti-Zr-Si-N

2. Исследовать морфологию, элементный и структурно-фазовый состав полученных покрытий TiN, Ti-Al-N, Ti-Si-N, Ti-Zr-Si-N.

3. Изучить влияние структурно-фазового состояния покрытий TiN, Ti-Si-N, Ti-Zr-Si-N на основе нанокристаллической структуры на их физико-механические свойства (адгезию к подложке, твердость, модуль упругости).

4. Исследовать влияние температуры на триботехнические характеристики TiN, Ti-Si-N, Ti-Zr-Si-N покрытий при трении на воздухе.

Объект исследования – процессы формирования структуры и фазового состава, физико-механические свойства нанокompозитных покрытий, полученных в неравновесных условиях методами ионно-плазменного осаждения.

Предмет исследований – элементный и фазовый состав, структурное состояние, механические и триботехнические характеристики покрытий TiN, Ti-Al-N, Ti-Si-N, Ti-Zr-Si-N.

Методы исследования: вакуумно-дуговое осаждение, вакуумно-дуговое осаждение с ВЧ стимуляцией и осаждение покрытий с помощью магнетронного распыления мишени; растровая электронно-ионная микроскопия с микроанализом (РЭМ); просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ); атомно-силовая микроскопия (АСМ); метод Резерфордского обратного рассеяния; РИХЕ-анализ с использованием пучка позитронов, фотоэлектронная спектроскопия; рентгено-фазовый анализ; метод нано- и микротвердости; склерометрические и триботехнические испытания.

Научная новизна полученных результатов:

1 Впервые выявлены закономерности формирования покрытия на основе TiN, Ti-Al-N, Ti-Si-N; Ti-Zr-Si-N. Установлены оптимальные физико-технологические параметры ионно-плазменных процессов с ионной стимуляцией, при которых создаются покрытия с нанокристаллической структурой.

2 Впервые установлено, что при формировании покрытий методом вакуумно-дугового осаждения с ионной стимуляцией происходит изменения размера кристаллитов. Покрытия Ti-Si-N, Ti-Zr-Si-N имеют четко выраженную столбчатую структуру с диаметром колонн 10-25 нм и 0,1 мкм. При этом каждое зерно размером 0,1 мкм содержит множество субзерен. В связи с этим истинный размер кристаллитов меньше, чем ширина столбчатых зерен и составляет ~ 60 нм.

3 Впервые показано, что добавление таких элементов как Si, Al, Zr, в TiN приводит к формированию твердых растворов в покрытиях, что приводит к значительному изменению физико-механических свойств. Покрытия на основе твердых растворов Ti-Si-N, Ti-Zr-Si-N имеют высокую твердость: для Ti-Si-N ($H = 35$ ГПа, $E = 286$ ГПа), для Ti-Zr-Si-N ($H = 40,8$ ГПа, $E = 392$ ГПа)

4 Впервые показано, что при высокотемпературных триботехнических испытаниях на воздухе происходит формирование нового структурно-фазового состояния поверхности. Покрытия Zr-Ti-Si-N при температуре 500 °C обладают высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения ($\mu = 0,58$) в сравнении с покрытиями TiN ($\mu = 0,91$), Ti-Si-N ($\mu = 0,69$).

Сформировавшиеся на поверхности слои позволяют управлять процессами самоорганизации за счет подбора структуры покрытия, что позволит оптимизировать поверхность исходя из критериев высокой износостойкости и низкого коэффициента трения.

Практическое значение полученных результатов заключается в разработке физико-технологических основ формирования нанокompозитных покрытий на основе нитрида титана легированного алюминием, кремнием, цирконием с повышенными эксплуатационными характеристиками. Практическая ценность диссертационной работы состоит в том, что полученные результаты являются научной основой для выбора оптимальных технологических режимов формирования нанокompозитных покрытий с необходимыми физико-механическими характеристиками. Результаты диссертационного исследования используются в учебном процессе при изучении курса «Наноструктурированные покрытия и наноматериалы», а также используются при выполнении курсовых и дипломных работ бакалавров, специалистов и магистров.

Личный вклад соискателя состоит в самостоятельном анализ литературных данных, написании обзора за темой диссертационного исследования. Постановка цели и задач работы, выбор методов формирования покрытий и методик их исследований, а также обсуждения полученных результатов проводилась совместно с научным руководителем проф., д.ф-м.н. Погребняком А.Д. Диссертантом лично проведены исследования морфологии поверхности, элементного состава, расшифровка дифрактограмм и измерения твердости поверхности полученных покрытий. Основные результаты диссертационной работы получены диссертантом самостоятельно и в сотрудничестве с соавторами.

В проведении исследований элементного состава с помощью микроанализа с энергодисперсионным анализом диссертанту помогал Д.А. Колесников (БелГУ, Россия), помощь в измерении XRD-анализа проводил Данильченко С.Н. из института Прикладной физики НАН Украины, РОР-анализ и упругий резонанс проводили в БГУ (у проф. Ф.Ф. Комарова), Беларусь. Измерения с помощью AFM, наноиндентера также проводились в Харьковском ФТИ.

Апробация результатов диссертации. Основные научные и практические результаты диссертационной работы докладывались и были опубликованы в трудах таких конференций: научно-технической конференции преподавателей, сотрудников и студентов физико-технического факультета (2008, 2009, 2010); 3-й Международной конференции «Кристаллические материалы – 2010» (ICSM' 2010); 7-й Национальной конференции «Рентгеновское, синхротронное излучение, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» (Москва, 2009); научно-технической конференции «Физика, электроника, электротехника» (Сумы, 2011); 7th International Conference «New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation» (Zakopane, Poland, 2011); научном семинаре «Современные проблемы нанoeлектроники» (Сумы, 2011); 1st International Conference Nanomaterials: Applications and Properties (Alushta, Ukraine); 10-й международной конференции «Пленки и покрытия – 2011» (Санкт-Петербург, Россия)

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 16 публикациях, из них: 9 статей в специализированных научных журналах, 7 публикаций в материалах трудов конференций и тезисов докладов на научных конференциях.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из вступления, пяти разделов, выводов и списка использованной литературы. Диссертация общим объемом 150 страниц текста, из них 100 основного текста, содержит 55 рисунков и 26 таблиц, список использованной литературы включает 145 источников и размещен на 16 страницах.

РАЗДЕЛ 1

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ

1.1 Физические основы создания покрытий с нанокристаллической структурой

Способы получения конденсированных наноструктурных материалов достаточно разнообразны, однако все они основаны на механизме интенсивной диссипации энергии, обобщенной в трех стадиях формирования. На первой стадии идет процесс зародышеобразования, который из-за отсутствия соответствующих термодинамических условий не переходит в полномасштабную кристаллизацию. Вторая стадия представляет собой формирование вокруг нанокристаллических зародышей аморфных кластеров, объединяющихся затем в межкристаллитную фазу (третья стадия), с образованием диссипативной наноструктуры. Наличие такого термодинамически метастабильного состояния значительно затрудняет прогнозируемое моделирование структурно-фазового состояния конденсатов, однако открывает совершенно новые возможности по получению материалов с уникальными функциональными свойствами [1-9].

Для формирования нанокристаллических пленок, покрытий необходимо научиться управлять размером и кристаллографической ориентацией зерен в растущей пленке. Это можно достигнуть следующим путем [10]:

- а) изменением энергии осаждаемых частиц растущего конденсата;
- б) внедрением дополнительных элементов в основной материал, ограничивая рост размеров зерен;
- в) осаждением многослойных пленок со слоями нанометровой толщины;
- г) формированием нанокомпозитных покрытий.

Микроструктура растущей пленки может значительно различаться, в зависимости от температуры подложки, ионного тока и энергии ионов.

Удобный способ, позволяющий изобразить общие тенденции развития микроструктуры является модельная диаграмма структурных зон [11]. Модель структурных зон систематизирует самоорганизующиеся структуры, эволюционирующие во время роста пленки. Полезность модели структурных зон состоит в том, что она позволяет видеть взаимосвязности между микроструктурой пленок и наиболее важными параметрами нанесения (см. рис.1.1.).

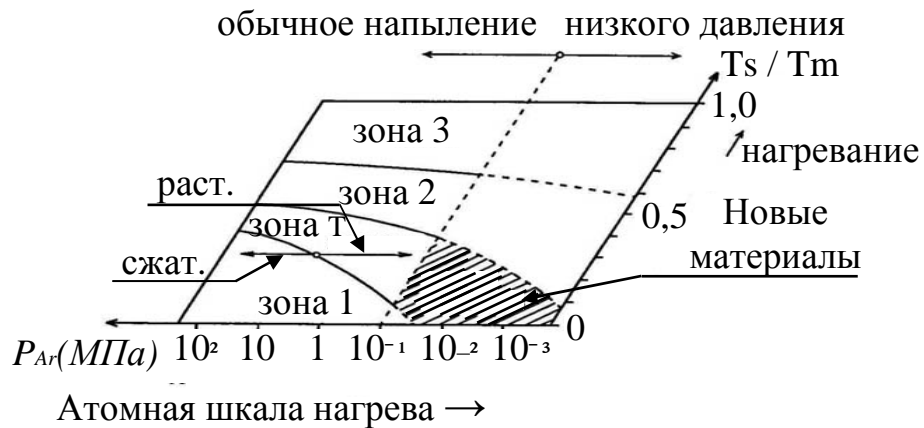


Рис. 1.1. Структурная зональная модель Торнтонна [11]

Известно, что формирование пленок из ионных потоков – сильно неравновесный процесс, в котором ионы передают свою кинетическую энергию растущей пленке и нагревают ее на атомном уровне. Необходимо отметить, что энергия, доставленная растущей пленке обычным нагреванием (T_s/T_m) и бомбардировкой частицами (E_{bi}), не является физически эквивалентная, здесь, T_s – температура подложки, и T_m – точка плавления материала пленки. Несмотря на этот факт плотные пленки с экстраординарными свойствами, соответствующие зоне T в структурной зональной модели, можно производить, если распыление выполняется при низких давлениях приблизительно 0,1 Па и ниже (рис. 1.1). Распыление при низком давлении сдвигает переходную зону T в область низких значений отношения T_s/T_m , и, таким образом, это позволяет создавать плотные пленки, соответствующие зоне T , при низких температурах осаждения T_s . Энергия E_{bi} , при формировании пленок, оказывает значительное влияние на их структуру, и, таким образом, на физические и функциональные свойства.

Все выше изложенное рассмотрено применительно к магнетронному распылению, где энергия осаждаемых частиц регулируется давлением рабочего газа в вакуумной камере и расстоянием до подложки, а также путем подачи отрицательного потенциала на подложку.

В методе вакуумно-дугового осаждения, а также ионных методах путем изменения величины ускоряющего потенциала, подаваемого на подложку возможно в широких пределах регулировать энергию осаждаемых ионов и тем самым управлять плотностью потока в процессе формирования покрытия.

Таким образом, в ионно-плазменных конденсатах, изменяя энергию осаждаемых частиц, участвующих в процессе формирования пленок можно управлять структурой и субструктурой создаваемых материалов.

Процесс смешивания состоит в добавлении одного или нескольких элементов к основному материалу с одним элементом. Введение легирующего элемента препятствует росту зерен основной фазы покрытия.

Главные параметры, которые могут использоваться, чтобы контролировать структуру пленки, являются температура подложки T_s , энергия E_{bi} , доставленная растущей пленке бомбардирующими ионами и быстрыми нейтралами, а также количество и тип добавленных элементов. Другие факторы, однако, также играют существенную роль в формировании нанокристаллических пленок:

- взаимная смешиваемость или несмешиваемость элементов пленки,
- способность элементов формировать твердые растворы или интерметаллические соединения,
- энтальпия формирования сплава ΔH_f (отрицательная или положительная).

Структура пленки сильно зависит от различных факторов и их взаимной комбинации. Эффективным способом управления размером кристаллитов в направлении роста покрытия оказался способ получения многослойных наноструктур. Многослойное строение в покрытиях получают периодическим осаждением индивидуальных тонких слоев заданной толщины различных тугоплавких соединений [12-16].

При этом в структуре наноматериала увеличивается доля межфазных поверхностей раздела относительно общего объема границ раздела, которые существенно влияют на свойства многослойного покрытия. Границы зерен являются препятствиями на пути распространения дислокаций и трещин, что и предполагает повышение твердости покрытий

Нанокompозитные покрытия представляют новую генерацию материалов. Нанокompозитные покрытия, которые интенсивно начали исследоваться в середине девяностых годов XX столетия, сильно отличаются от обычных материалов. Обычные материалы являются направлено-гранулированными с размером зерна d больше 100 нм. Усовершенствование их свойств основывается главным образом на легировании основного материала. Существенного изменения структуры и свойств нитридных (TiN, ZrN, CrN) покрытий удается достигнуть легированием такими элементами, как Si, B, Al, Ni и др. [17-19]. Процесс легирования является эффективным методом, удобным для производства нанокристаллических и аморфных покрытий. Высокая эффективность легирования покрытий указанными элементами связана с их термодинамической контролируемостью сегрегации по границам нанозерен TiN с формированием фазы, ограничивающей рост зерна на уровне $d \leq 10$ нм. Однако, такие покрытия, также, могут обладать низкой стабильностью. Исследования показали [20], что покрытия типа Ti-B-N совместимы с большинством технических материалов, обладают достаточно высокой твердостью (40–50 ГПа), износостойкостью и термостойкостью.

При нагревании покрытий до температуры порядка 1000 К отмечалось начало быстрого окисления с образованием оксида титана. Стойкость к окислению для покрытий данного типа может быть улучшена добавлением алюминия.

В связи с этим, изучение фазового состояния, структуры, физико-механических свойств многокомпонентных нанокompозиционных покрытий, состоящих из аморфной неметаллической матрицы и нанокристаллических выделений металлов и их нитридов (карбидов, боридов) представляет научный интерес.

Использование в качестве второй составляющей кремния или карбида кремния приводит к значительной подверженности такой системы аморфизации. Использование аморфообразующих элементов с увеличением их содержания приводит к постепенному формированию аморфного состояния всего материала покрытия. Наличие области несмешиваемости приводит к фазовому расслоению по механизму подобному спинодальному. В случае аморфного состояния формируются кластеры, обогащенные преимущественно одним из составляющих элементов.

Механизм образования нанокompозитных структур связывают с сегрегацией одной фазы по границам зерен другой фазы, что способствует прекращению роста кристаллитов. Этот процесс реализуется путем введения в состав растущего конденсата легирующих элементов или с помощью бомбардировки растущего конденсата потоком ионов, а также различными комбинациями этих методов. Управление структурой и фазовым составом покрытия осуществляется подбором режимов осаждения, изменением концентрации легирующих элементов, парциальных давлений рабочей газовой смеси и температуры подложки, приложением к подложке отрицательного напряжения смещения или бомбардировкой ее пучками газовых ионов с высокой энергией. Следует отметить, что формирование наноструктуры с высокой термической стабильностью требует достаточно высокой химической активности системы, для обеспечения термодинамической движущей силы фазовой сегрегации и достаточно высокой температуры ($770 \div 870$ К) с целью обеспечения быстрой диффузии, необходимой для завершения сегрегации во время роста.

Высокая эффективность легирования указанными элементами обусловлена их нерастворимостью в равновесных условиях и термодинамической контролируемостью сегрегацией по границам нанозерен TiN с формированием зернограничной фазы, ограничивающей рост зерна на уровне $d \leq 10 \div 15$ нм. К настоящему времени существует много работ, в которых отмечено получение твердых нанокompозитов различного химического состава.

1.2. Ионно-плазменные методы формирования покрытий с нанокристаллической структурой

Формирование в условиях ионно-плазменных процессов большого разнообразия типов структур является предметом внимания многих исследователей, работающих с пленками. Взаимодействие пленкообразующих частиц между собой и подложкой в процессе их осаждения при существенном влиянии размерных и поверхностных эффектов, накладываемых образующимися частицами, их границами и поверхностью пленок; сильная зависимость формируемой структуры и свойств пленок от технологических условий получения затрудняет однозначную интерпретацию природы пленок. Реальная структура пленки, возникающая в процессе формирования системы, в значительной мере определяет многие эксплуатационные свойства и представляет значительный интерес для физики твердого тела, физического материаловедения и т.д.

1.2.1. Физические методы осаждения покрытий

Применение PVD методов для получения пленок, покрытий, позволяет: получать очень равномерные поверхностные слои толщиной от < 1 нм до 200 мкм с очень хорошей воспроизводимостью свойств; покрывать поверхности (магнетронный метод) практически неограниченной длины; осуществлять селективное нанесение на выбранные участки; получать многослойные покрытия со слоями разной толщины и из разных материалов; формировать состав, структуру и свойства слоев путем варьирования технологических параметров нанесения; минимально загрязнять окружающую среду. Наиболее эффективным методом направленной модификации поверхностных свойств материала является нанесение функциональных покрытий на рабочие поверхности изделий. В настоящее время ионно-плазменные методы осаждения функциональных покрытий на различные изделия получили все большее применение из-за высокой надежности, универсальности, возможности получения покрытий практически любой архитектуры, состава,

структуры с обеспечением экологической чистоты процессов в сравнении с методами и процессами химического осаждения покрытий (CVD).

Существующие процессы нанесения покрытий отличаются техническими средствами, обеспечивающими создание плазмы и бомбардировку распыляемой мишени. В установках для нанесения покрытий используют триодные устройства ионно-плазменного нанесения, магнетронные распылительные системы, вакуумно-дуговые методы устройства для ионно-лучевого нанесения, а также метод ионной имплантации.

Наибольшее распространение в промышленности получили такие ионно-плазменные методы осаждения, как магнетронное распыление и вакуумно-дуговое осаждение. Многокомпонентная плазма вакуумно-дугового разряда, реактивного магнетронного распыления представляет физический инструмент для структурного преобразования свойств покрытий с целью придания им нанокристаллического состояния. Данные методы позволяют получать высококачественные покрытия при более низких температурах. Пленки, полученные ионно-плазменными методами, имеют более мелкодисперсную структуру, чем аналогичные термовакуумные конденсаты. Увеличение энергии осаждаемых частиц способствует формированию плотных слоев с гладкой поверхностью. Резкой границы между покрытием и подложкой не наблюдается. Выявляется переходная псевдодиффузионная зона, обеспечивающая хорошую адгезию. Для многих пленок, осаждаемых ионно-плазменными методами при невысоких температурах подложки, размер кристаллитов составляет менее $10 \div 20$ нм, а морфология структурных особенностей чаще всего характеризуется как столбчатая.

При магнетронном распылении энергия осаждаемых частиц [21,22] регулируется давлением рабочего газа в вакуумной камере и расстоянием мишень-подложка. Дополнительную энергетическую стимуляцию процесса осаждения можно обеспечить бомбардировкой растущей поверхности ионами рабочего газа путем подачи отрицательного потенциала смещения на подложку.

При вакуумно-дуговом осаждении условия конденсации в процессе напыления изменяются за счет изменения величины ускоряющего потенциала,

подаваемого на подложку, и позволяющего в широких пределах регулировать энергию осаждающихся ионов [23,24]. Отличительной особенностью технологических вакуумно-дуговых источников является возможность достаточно гибкой регулировки плотности плазменного потока в процессе формирования покрытия. Серьезным недостатком дуговых источников является наличие в плазменном потоке капельной составляющей, приводящей к снижению качества формируемого покрытия. Эта проблема решается путем сепарации плазменного потока [25,26]. В его основу положено очищение плазмы от макрочастиц с помощью магнитного фильтра: между катодом и подложкой размещается некоторая преграда, исключающая прямую видимость между этой подложкой и активной поверхностью катода, являющейся источником эрозионной плазмы с МЧ.

Такой преградой может служить экран или стенки изогнутой трубы – плазмод. Макрочастицы, которые двигаются прямолинейно, наталкиваются на эту преграду и не попадают на подложку, в то время как ионная компонента плазменного потока с помощью магнитного поля направляется на подложку в обход преграды.

Так как не все МЧ полностью теряют кинетическую энергию, заметная их часть проходит до выхода из плазмод, попадая при этом на подложку. Эффективность очистки плазмы в таком случае тем выше, чем длиннее плазмод, и чем больше угол его суммарного изгиба, но при этом существенно снижается производительность системы. Коэффициент пропускания этой системы не превышает 2÷4 %.

В настоящее время развитие плазменных технологий позволило с высокой степенью точности управлять давлением и составом реакционного газа, степенью фокусировки плазменного потока и его сепарированием от капельной фракции, что делает перспективным получение различных наноструктурных покрытий вакуумно-дуговым методом. Эффективность использования вакуумной ионно-плазменной (ВИП) технологии в промышленности связана с разработкой научных основ материаловедения покрытий и теоретических моделей, обеспечивающих понимание процессов их синтеза.

На этой основе был разработан ряд теоретических моделей для описания технологий на основе магнетронного и ионного распыления в химически активной атмосфере, который основан на экспериментально наблюдаемом факте изменения скоростей осаждения покрытий при варьировании давления активного газа, связанном с образованием химических соединений на поверхности мишени.

При этом из общих соображений ясно, что формирование покрытий в химически активных атмосферах должно сопровождаться установлением адсорбционно-десорбционного равновесия на напыляемой поверхности.

В работе [27] была предложена модель, которая позволяет сделать некоторые выводы о характере образования соединений при вакуумном ионно-плазменном напылении в присутствии реакционно-способного газа. Адсорбционно-десорбционные процессы, происходящие при реактивном напылении покрытий в парах металла и атмосфере реакционно-способного газа, были рассмотрены на примере метода реактивного электронно-плазменного напыления (РЭПН) [28]. Поскольку не делалось каких-то специальных предположений о характере источника металлического пара, все сказанное применимо также и к методу КИБ, и в случае сепарации капельной фазы не представляет принципиальных трудностей. Из приведенных данных следует, что вакуумно-дуговой разряд катодного типа, генерирующий потоки высокоионизованной плазмы, является эффективным инструментом для осаждения покрытий различного назначения [24]. Покрытия формируются при конденсации потока плазмы материала эродирующего катода на относительно холодной поверхности подложки. Толщина конденсата определяется плотностью плазменного потока и временем осаждения. В присутствии реакционного газа (азота, кислорода, углеродсодержащего газа) в процессе конденсации синтезируется слой металла на основе соединений осаждаемого металла с газом (нитридов, оксидов или карбидов).

С другой стороны, высокая степень ионизации вакуумно-дуговой плазмы, для некоторых достигающая почти 100%, позволяет с помощью магнитных и электрических полей управлять плазменным потоком, регулировать в широких пределах его энергосодержание, форму и направление движения.

Это позволяет активно влиять на структурные характеристики получаемых конденсатов, обеспечивает возможность синтезировать покрытия с заданными физико-механическими и служебными характеристиками, регулируемые в широких пределах. Очередным шагом в развитии вакуумно-дуговых технологий является осаждение покрытий с плазменной ионной имплантацией в процессе нанесения (Plasma-based ion implantation and deposition или РВИ&D) [29, 30]. Согласно этой технологии обрабатываемый объект погружается в плазму. На него подается импульсный отрицательный потенциал. В этом случае обрабатываемое изделие становится как бы частью некоего источника ионов в более общем смысле. Здесь ускорение ионов происходит в динамическом самоорганизующемся пограничном слое, который формируется вокруг поверхности мишени под импульсным отрицательным потенциалом.

1.3. Физико-механические свойства покрытий с нанокристаллической структурой

Нанокompозитные покрытия представляют новую генерацию материалов, и они как правило состоят минимум из двух фаз нанокристаллической и/или аморфной структуры. Нанокompозитные материалы вследствие малого размера зерен (≤ 10 нм), из которых они состоят и более значимой роли граничных зон, окружающих отдельные зерна, демонстрируют совершенно новые свойства по сравнению с обычными материалами, размеры зерен которых более 100 нм. Идея создания высокопрочных нанокристаллических материалов, основанная на представлениях [31-33], о подавлении процесса роста зародышевых трещин, генерации и распространении дислокаций с уменьшением размера кристаллитов до значений единицы (и/или несколько десятков нанометров) в настоящее время нашли широкое применение при получении нанокompозитных покрытий [34]. В результате за последние 15 лет были разработаны сверхтвердые $40 \leq H \leq 80$ ГПа нанокompозитные (нанокристаллические) покрытия типа nMeN/ α -фаза (аморфные фазы Si_3N_4 , BN; TiB_2 , SiO_2 , Me-Ti; W; V; Zr; Ta) [35-41].

И $n\text{MeN}$ -нанокристаллические нитриды сплавов Ti; Zr; C; V; W; Ta металл-
Cu, Y, Ni. Хотя основные принципы подавления роста зерна при получении покры-
тий методом плазмохимического синтеза (PVD) [34-36] и магнетронного распыле-
ния (MS) [4, 40-45] похожи – термодинамически контролируемая сегрегация по
границам зерен нерастворимых в объеме нанокристаллов компонентов элементно-
го состава покрытий, состав зернограничной фазы различен. В [44], эта фаза пред-
ставляет аморфное соединение фазы Si_3N_4 ; BN; TiBi; TiSi_2 ; WSi_2 с высокой твердо-
стью и высоким уровнем межатомной связи (Me-N) с атомами кристаллической
фазы- это, во-первых, подавляет зернограничное проскальзывание; во-вторых слу-
жит эффективным препятствием распространению трещин и дислокаций; в треть-
их, делает возможным релаксацию внутренних напряжений по границам нанокри-
сталлитов. Указанные факторы согласно [36-38] приводят к увеличению прочност-
ных свойств с уменьшением размера зерен нанокристаллитов до (3÷5) нм, при от-
сутствии характерной для наноструктурных материалов аномальной зависимости
Холла-Петча [1,4,45-46]. Максимальные значения твердости H для покрытий этого
типа получены при размерах зерен $d \leq 10$ нм и содержании аморфной зерногранич-
ной прослойки во всем объеме покрытия. В материалах типа $n\text{-MeN/металл}$ - зер-
нограничная прослойка согласно [45-47] представляет нерастворимую в нитридах
металлическую фазу (Cu, Y, Ni и др.) объемная доля которой менее 7%, а макси-
мальное значение $H=50$ ГПа достигается при размерах зерен (20÷30) нм. В работе
[48] были исследованы свойства и структура пленок на основе Cr-Al-N, Cr-Si-N,
Cr-Al-Si-N. На рис.1.2. показано изменение микротвёрдости покрытий Cr-Si-N и
Cr-Al-Si-N как функция содержания Si. По мере увеличения содержания Si в по-
крытии твёрдость покрытий Cr-Si-N постепенно увеличивалась от ~ 23 ГПа для
CrN, достигала максимума ~ 35 ГПа при содержании Si на уровне 9,3 ат. %. Также
твёрдость покрытий Cr-Al-Si-N резко возрастала от ~ 25 ГПа для Cr-Al-N покрытий
при содержании Al 17,0 ат. % и достигала максимума в ~ 55 ГПа при содержании
Si 8,7 ат. %. Однако, твёрдость Cr-Si-N и Cr-Al-Si-N уменьшалась при дальнейшем
увеличении содержания Si. Рис. 1.3 иллюстрирует средние коэффициенты трения
CrN, Cr-Al-N, Cr-Si (9,3 ат. %)-N и Cr-Al-S (8,7 ат. %)-N о стальной шарик.

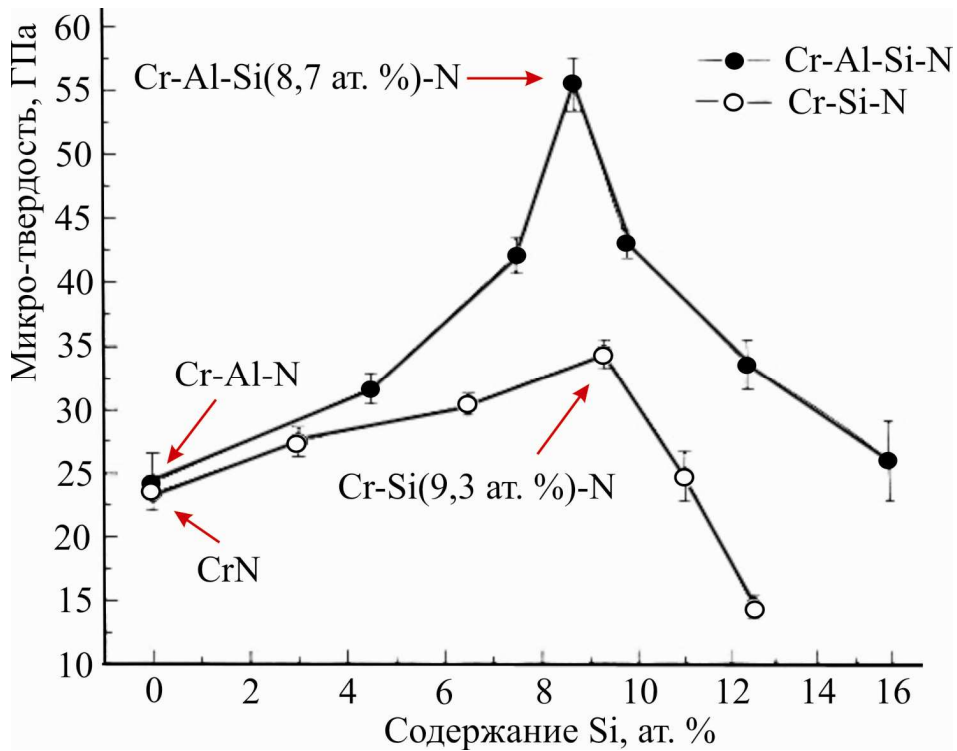


Рис. 1.2. Зависимость микротвердости покрытий из Cr-Si-N и Cr-Al-Si-N от содержания Si в покрытиях

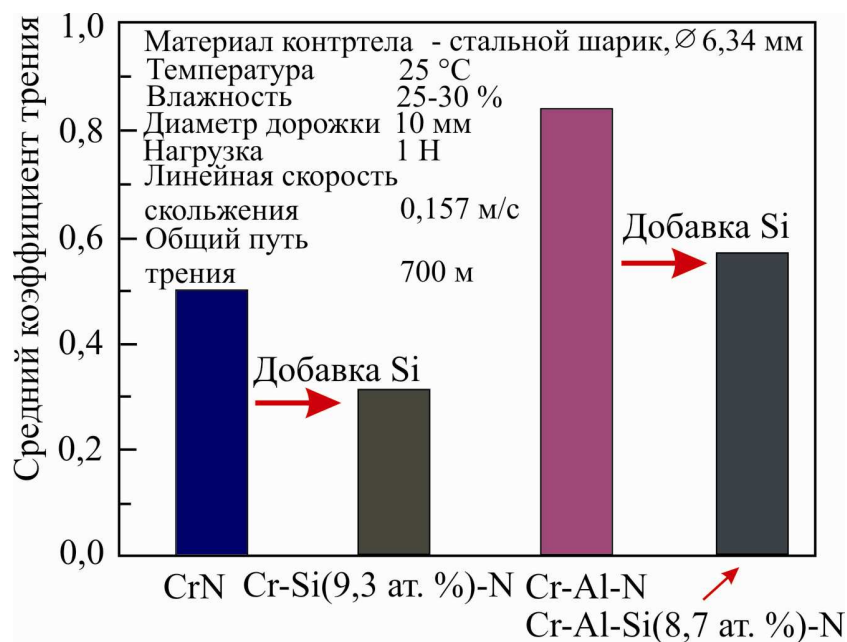


Рис. 1.3. Зависимость средних коэффициентов трения, полученных на покрытиях CrN; Cr-Al-N; Cr-Si (9,3 ат. %)-N, Cr-Al-Si (8,7 ат. %)-N при трении стального шарика по поверхности образцов [17]

Средние коэффициенты трения покрытий Cr-Si (9,3 ат. %) -N и Cr-Al-Si (8,7 ат. %)-N сильно уменьшились от 0,51 для CrN покрытий и 0,84 для Cr-Al-N до 0,30 и 0,57, соответственно при добавлении Si около 9 ат. %.

В работе [49] рассмотрены 2 системы: полученные методом магнетронного распыления Ti-Si-B-N и система Ti-Si-Al-N полученная методом вакуумно-дугового испарения.

Данные системы осаждались на подложку из стали 12X18H10T, BK-6 и T15K6. В табл. 1.1 представлен элементный состав покрытий систем Ti-Si-B-N (№ 1,2) и Ti-Si-Al-N (№ 3,4).

Таблица 1.1

**Элементный состав покрытий систем Ti-Si-B-N и Ti-Al-Si-N
после осаждения [17]**

№ покрытий	Состав покрытий, ат. %						
	Ti	Si	B	Al	O	C	N
1	46,0	0,4	0,6	–	7,3	3,0	43,0
2	39,2	5,0	6,7	–	5,6	4,7	38,8
3	36,3	3,6	–	4,3	4,4	3,2	48,2
4	47,0	0,2	–	0,8	5,0	3,0	43,0

Можно сделать заключение об определяющем влиянии содержания примесей (Si, B, Al) на структурно-фазовое состояние и механизм роста покрытий нитрида титана. А именно, с ростом содержания малорастворимых в равновесных условиях легирующих элементов при достижении их критической концентрации и/или диффузионной подвижности происходит обогащение ими границ растущих кристаллов с соответствующим уменьшением размера зерна. Данный эффект наряду с неравновесностью условий осаждения способствует формированию хаотически ориентированных нанокристаллов.

Измерения микротвёрдости показывают, что при оптимальных условиях осаждения представленные выше покрытия с различной структурой имеют твёрдость выше 40 ГПа, т.е. являются сверхтвёрдыми.

Результаты исследования термической стабильности для обеих изученных систем покрытий оказались качественно подобными, поэтому проиллюстрируем их на примере покрытий системы Ti-Si-B-N для покрытий с двухуровневой структурой (низкотемпературное покрытие № 1) и с нанокристаллической структурой (высокотемпературное покрытие № 2). Изменения твёрдости покрытий данной системы в зависимости от температуры отжига представлены в таблице 1.2.

В связи с этими результатами необходимо отметить следующее. Во-первых, для покрытий с высоким содержанием легирующих элементов обнаружен эффект роста твёрдости на 10÷15 % в результате низкотемпературного отжига. Подобный эффект «самоупрочнения» отмечался и ранее в работе [50] где он связывался с завершением процессов фазового распада и формированием аморфных зернограничных прослоек оптимальной толщины. В данном случае повышение твёрдости сопровождается уменьшением размера кристаллов с 10 до 5 нм, что согласуется с общими представлениями о соотношении размера зерна и твёрдости при подавленном зернограничном проскальзывании.

Известно также, что уникальные свойства нанокompозитных покрытий есть следствие из наноструктуры, которая является метастабильной. Это означает, что если та температура при которой было изготовлено покрытие превышает какое-то пороговое значение T_n , то материал покрытия начинает кристаллизоваться. Это приводит к деструкции наноструктуры и формированию новых кристаллических фаз. Это становится причиной по которой нанокompозитные пленки и покрытия теряют свои уникальные свойства при $T > T_n$.

При вакуумно-дуговом осаждении условия конденсации в процессе напыления изменяются за счет изменения величины ускоряющего потенциала, подаваемого на подложку, и позволяющего в широких пределах регулировать энергию осаждающихся ионов. Серьезным недостатком дуговых источников является наличие в плазменном потоке капельной составляющей,

При водящей к снижению качества формируемого покрытия. Эта проблема решается путем использования разнообразных устройств сепарации ионно-плазменных потоков.

Так, к примеру, в работе [51] приводятся результаты исследования пс- $\text{TiN}/\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ покрытий, полученных методом вакуумно-дугового осаждения на основе сплавов титана ВТ1-0 с добавками $6 \div 10$ вес. % Si. Показано, что в среде при $P_N \sim 0,01$ Па, $T = 770 \text{ К} \div 920 \text{ К}$ синтезированные покрытия имеют микротвердость $H \sim 50 \div 60$ ГПа. Они состоят из TiN составляющей с параметрами решетки: $a = 0,4945$ нм; $c = 0,3034$ нм и квазиаморфной фазы Si_3N_4 с $a = 0,4140$ нм; $c = 0,8805$ нм, имеют гетерофазную структуру с размерами ОКР ≤ 20 нм. Анализ приведенных в работе результатов свидетельствует, что в процессе осаждения потоков плазмы вакуумно-дугового разряда при давлении $0,0001$ Па из сплава титана с кремнием образуется покрытие, состоящее из Ti и соединения TiSi. Микротвердость таких покрытий составляет $H \sim 10$ ГПа при их толщине $10 \div 15$ мкм.

Представленные в работе [52] результаты экспериментов по осаждению Ti-N и Ti-Si-N – покрытий из фильтрованной плазмы вакуумно-дугового разряда с Ti- и Ti с 7 вес. % Si – катодами при давлении азота $1 \times 10^{-4} \div 5 \times 10^{-3}$ Торр и потенциале подложки $3 \div 150$ В свидетельствуют, что содержание примеси Si в Ti для пленок системы Ti-Si-N изменяется от 1 до 6 вес. % и сильно уменьшается при подаче отрицательного потенциала смещения на подложку. Основными кристаллическими фазами в покрытиях являются TiN и твердый раствор (Ti,Si)N со структурой типа NaCl. Высокая нанотвердость полученных покрытий ($33 \div 39$ ГПа) обусловлена крайне дефектной кристаллической решеткой и высоким уровнем сжимающих остаточных напряжений. Введение Si в TiN-покрытия увеличивает их твердость (см. табл. 1.3.)

В работе [53] описана система формирования нанокompозитных покрытий из двухкомпонентных потоков фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы. В качестве испаряемых материалов применялись металлы – титан и алюминий.

Покрyтия осаждались в среде реакционных газов – азота и смеси азот + аргон. Основными составляющими покрyтий, полученных в смеси аргона и азота, являются TiN, AlN и нитридная фаза переменного состава $(Al_xTi_{1-x})N$ с кубической решеткой на основе TiN (при давлении смеси 7×10^{-4} Па).

При высоких давлениях (3×10^{-3} , 6×10^{-3} Па) фаза переменного состава увеличивается, и при близких по соотношению концентрациям металлов, достигает 30 об. %. Средний размер формируемых кристаллитов: для TiN составляет 10 нм, $(Al_xTi_{1-x})N$ – 5 нм, а для AlN $10 \div 100$ нм.

Возможная схема размещения кристаллитов разных фаз в покрyтии предложенная авторами такова – крупные нанокристаллиты нитридов титана и алюминия равномерно распределены по толщине покрyтия и демпфированы областями фаз переменного состава $(Al_xTi_{1-x})N$ со значительными размерами кристаллического упорядочения.

Показано, что концентрация составляющих конденсата зависит, как от концентрации металлических компонент плазмы, так и от давления состава реакционного газа, присутствующего в зоне осаждения. Однако, как отмечают авторы цитируемой работы, полученные покрyтия неоднородны по фазовому составу.

Исследованию механические свойства (твердости) массивного нитрида титана и многокомпонентных покрyтий (TiAl)N, (TiAlMg)N, (TiAlMo)N, полученных вакуумно-дуговым методом с системой формирования радиальных потоков фильтрованной плазмы посвящена работа [54] .

Измерение нанотвёрдости покрyтий проводили непосредственно после осаждения, после выдержки на воздухе в течение 70 дней, а также после вакуумного отжига при температуре 1000 °С и при 1200 °С в течение 3 часов. Результаты измерений нанотвёрдости в табл. 1.4.

Как видно из табл. 1.4 все покрyтия имеют значения H/E и H^3/E^2 выше, чем у массивного нитрида титана. Покрyтия тройных систем TiAlMoN и TiAlMgN превосходят по величине данных соотношений двойные системы TiAlN. Предел текучести на наноуровне для покрyтия $(Ti_{0,88} Al_{0,06} Mg_{0,06})N$

как для исходного, так и для отожженного совпадает и соответствует 11,7 ГПа.

Для исходного покрытия ($\text{Ti}_{0,92} \text{Al}_{0,07} \text{Mo}_{0,01}\text{N}$) предел текучести равен 14,1 ГПа, что немного выше предела текучести для ($\text{Ti}_{0,88} \text{Al}_{0,06} \text{Mg}_{0,06}\text{N}$).

Но после выдержки на воздухе его значение снизилось до 11,7 ГПа, а после отжига, значение предела текучести покрытия ($\text{Ti}_{0,92} \text{Al}_{0,07} \text{Mo}_{0,01}\text{N}$) приблизилось к значениям соответствующего параметра для TiN (6,5 ГПа).

Для покрытия с добавками магния и алюминия сверхвысокая твёрдость (> 40 ГПа) сохранилась до температуры 1000 °С, но при 1200 °С наблюдалось его разрушение, а для покрытия с добавками алюминия и молибдена высокая твёрдость осталась до 1200 °С.

Анализ известных результатов исследований составов и свойств многокомпонентных вакуумно-дуговых покрытий на основе титана показывает, что в настоящее время наиболее перспективными для получения нанокompозитных покрытий являются алюминий и кремнийсодержащие катоды [4, 55].

Для материалов конструкционного, инструментального и функционального назначения необходимы высокие значения твердости, износостойкости, усталостной прочности и коррозионной стойкости.

В настоящее время это достигается наноструктурированием их поверхностных слоев и нанесением наноструктурных покрытий [1, 8, 56–59].

Наиболее широко используется обработка поверхностного слоя ультразвуком, ионная бомбардировка, смешивание химических элементов и комплексное использование различных видов обработки.

В тонких поверхностных слоях формируются наноструктуры размером от единиц до нескольких десятков нанометров, которые по мере удаления от поверхности сменяются градиентной структурой вплоть до структуры исходного материала.

**Зависимость твердости покрытий системы Ti-Si-B-N
от температуры отжига в вакууме [17]**

№ покрытий	Температура подложки, К	Средние значения микротвердости, H _ц , ГПа
1	470	43 ÷ 46
	670 ÷ 720	50 ÷ 55
2	470	33 ÷ 35
	670 ÷ 720	50 ÷ 52
3	680	44,3
4	680	47,1

Таблица 1.3

**Результаты рентгенотензометрических измерений и твердость покрытий,
осажденных при давлении азота 10⁻³ Торр [53]**

Усм, В	Фаза	C _{Si} , вес. %	Ось текст	σ, ГПа	a ₀ , нм	a ₀ , нм
плав.	TiN	–	[100]	5	0,4246	26
-75	TiN	–	[111]	12	0,4247	33
-150	TiN	–	[111]	13	0,4254	36
плав.	(TiSi)N	4,8	[100]	7	0,4235	37
-150	(TiSi)N	1,1	[111]	13	0,4250	38

Таблица 1.4

**Механические свойства образцов, полученные методом
наноиндентирования [54]**

Материал	E, ГПа	H, ГПа	H/E	H ³ /E ² , ГПа	Упругое восстановление, %
TiN-массив	468	25,9	0,05	0,08	37
Ti ₄₅ Al ₅₅ N	423	34	0,08	0,21	46
Ti ₉₀ Al ₁₀ N	453	38	0,08	0,26	50
TiAlMoN	483	48	0,1	0,47	55
TiAlMgN	550	45	0,08	0,3	50

Синтез тройных систем Ti – Zr – N, Ti – Cr – N, Zr – Cr – N, Ti – Mo – N, Zr – Mo – N, а также двойных систем Ti – N и Mo – N [60] осуществляли путем осаждения совмещенных плазменных потоков соответствующих ионов в азоте с предварительной ионной бомбардировкой поверхностей образцов (метод КИБ) в вакууме. Суть метода заключается в создании двух независимых плазменных потоков, совмещающихся в локальной области непосредственно у поверхности подложки. Синтез проводился в два этапа: первый предусматривал ионную очистку при ускоряющем напряжении $800 \div 1000$ В, второй – непосредственное осаждение покрытий при токах на катоде (ток горения дуги катода) $80 \div 210$ А и напряжениях $50 \div 130$ В при вакууме $1 \times 10^{-3} \div 5 \times 10^{-4}$ Па. С учетом изоморфности структуры монокристаллов TiN, ZrN, CrN и Mo₂N и близости параметров их решеток (отличие не более 12 %) на основе рентгеновских исследований установлено, что тройные нитриды представляют собой твердые растворы, которые при оптимальных составах можно описать как Ti_xZr_{1-x}N; Ti_xCr_{1-x}N; Zr_xCr_{1-x}N; Ti_xMo_{2(1-x)}N и Zr_xMo_{2(1-x)}N, где $0 < x < 1$.

Полученные покрытия синтезированных систем Ti – Mo – N и Zr – Mo – N состоят из двух областей: 1) подслоя молибдена и 2) области твердых растворов нитридов соответствующих элементов и имеют слоистую структуру (см. рис.1.4), которая возникает из-за неустойчивости горения дуговых разрядов катодов и разной растворимости азота в слоях с переменным соотношением металлических компонентов Ti, Mo, Zr.

В работе [61] исследовались сверхтвердые наноструктурные покрытия состава Ti–Hf–N(Fe) полученные вакуумно-дуговым методом с использованием импульсной ВЧ стимуляции. Результаты XRD-анализа, полученные на образцах с этим типом покрытия, показывают, что покрытия формируются, как минимум, из двух фаз (Ti,Hf)N, (Ti,Hf)N или FeN, а размеры нанозерен, определенные из ширины пиков дифракции по Дебаю – Шерреру, составляют $4,8 \div 10,6$ нм. С помощью ТЕМ-анализа было выяснено, что в покрытии формируется смесь фаз: нанокристаллической (Ti,Hf)N с размером зерен от $3,5 \div 7,2$ нм и квазиаморфной, по-видимому, FeN, т.е. наблюдается хорошая корреляция данных

XRD- и ТЕМ-анализов, показывающих, что по порядку величины размеры нанозерен примерно одинаковы.

Известно, что для повышения термической стабильности материала в работах [62-64] была предложена и доказана экспериментально концепция многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов, в которых высокая энтропия смешения может стабилизировать образование неупорядоченной твердо-растровой фазы и предотвратить образование интерметаллических фаз в процессе кристаллизации. Сформированные таким образом высокоэнтропийные сплавы могут обладать повышенной прочностью в сочетании с хорошей стойкостью к окислению и коррозии. Для достижения такой высокой энтропии смешения сплав должен, как правило, состоять из пяти и более основных элементов с атомной концентрацией между 5 и 35%.

В работе [65] путем вакуумно-дугового осаждения испарялся пятиэлементный сплав, состоящий из двух элементов (Nb и V), имеющих при комнатной температуре bcc-решетку и образующих между собой непрерывный ряд твердых растворов, а также из Hf, Zr и Ti, которые тоже образуют непрерывные твердые растворы друг с другом и имеют hcp-кристаллическую решетку при комнатной температуре, но обладают bcc-решеткой при высоких температурах. Одновременно Hf, Zr, Nb и V являются β -стабилизаторами для титана.

На рентгенодифракционном спектре (рис. 1.5, спектр 1) в условии фокусировки Брегга–Брентано ($\theta-2\theta$ - схема съемки) проявляются лишь рефлексы двух порядков отражения от плоскостей {110}.

Средний размер кристаллитов в направлении оси текстуры составляет 80 нм при толщине самого покрытия более 7 мкм. В случае осаждения покрытий в присутствии азотной атмосферы при давлении $P_N = 0,04$ Па происходит формирование однофазного поликристаллического нетекстурированного состояния с fcc-решеткой даже при подаче высокого $U_{cm} = -200$ В. Размеры кристаллитов изменяются от 35 нм при $U_{cm} = -100$ В до 50 нм при $U_{cm} = -200$ В.

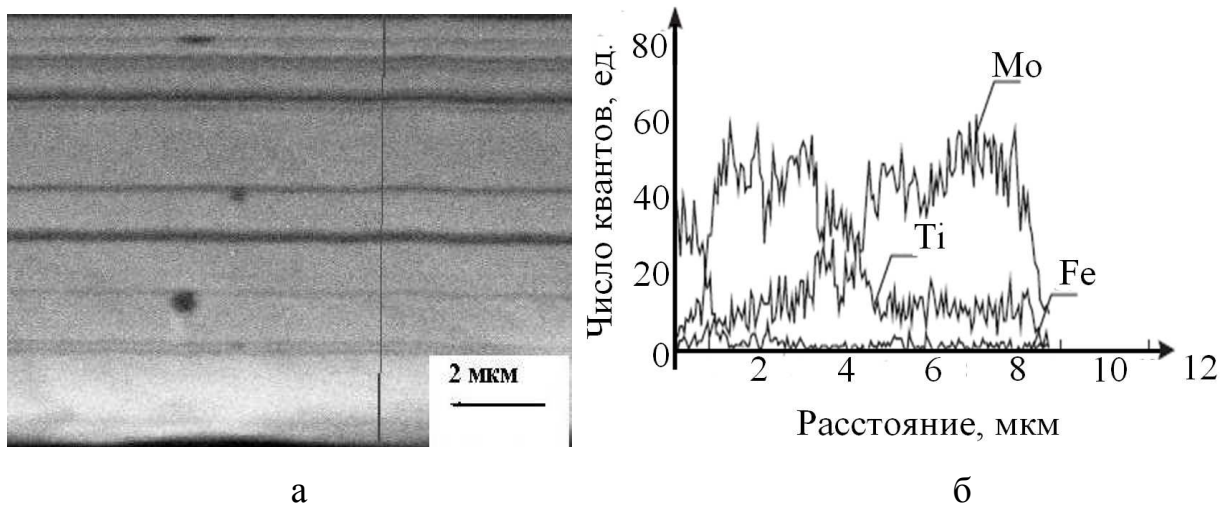


Рис. 1.4. Микроструктура поперечного сечения (а) и распределение железа, молибдена и титана по глубине в покрытии Ti – Mo – N (б), полученном при соотношениях токов $I_{Mo}/I_{Ti} = 170 \text{ A} / 80 \text{ A}$ [60]

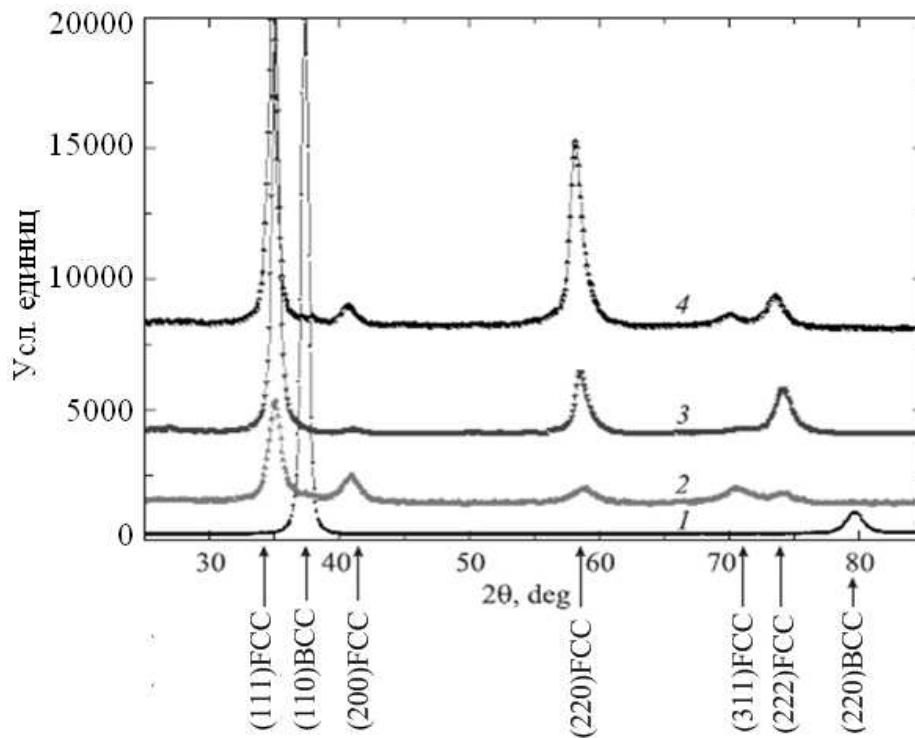


Рис. 1.5. Участки дифракционных спектров вакуумно-дуговых покрытий высокоэнтропийной системы Ti–V–Zr–Nb–Hf, полученных: 1 — в отсутствие азотной атмосферы ($P_N = 8,2 \text{ ГПа}$, $E = 105 \text{ ГПа}$) и при $P_N = 0,27 \text{ Па}$ и $U_{см}$: 2 – - 50В ($P_N = 59 \text{ ГПа}$, $E = 401 \text{ ГПа}$), 3 – -100 В ($P_N = 64 \text{ ГПа}$, $E = 436 \text{ ГПа}$) и 4 – -200В ($P_N = 70 \text{ ГПа}$, $E = 429 \text{ ГПа}$) [65]

При этом появление текстуры [111] и повышение ее совершенства соответственно при $U_{см} = -50$ В и $U_{см} = -100$ В (рис. 1.5) приводит к увеличению твердости покрытия от 59 до 64 ГПа, а появление биаксиальной текстуры с осями [111] и [110] при $U_{см} = -200$ В – к наиболее высокой твердости 70 ГПа. Размер кристаллитов в этом случае составляет 57 нм. Отметим, что формируемые при $U_{см} = -200$ В покрытия обладают очень однородной гладкой поверхностью. При наибольшем из используемых давлений $P_N = 0,66$ Па, при котором отношение атомов азота и металлических атомов в нитрид-ном покрытии выше эквиатомного, для всех значений $U_{см}$ происходит формирование только текстуры [111], размер кристаллитов составляет $50 \div 91$ нм, а твердость таких покрытий не превышает 57 ГПа. Проведенный таким образом анализ деформированного состояния показал, что в случае биаксиальной текстуры, деформация решетки в кристаллитах с осью текстуры [110] превышает деформацию в группе с осью [111]. Наибольшая деформация сжатия наблюдается в кристаллитах покрытий, полученных при максимальной $U_{см} = -200$ В и достигает в случае $P_N = 0,27$ Па величины $-1,79$ % и $-3,7$ % для групп кристаллитов с осью [111] и [110] соответственно.

Для более низкого $P_N = 0,11$ Па величина деформации несколько меньшая и составляет соответственно $-1,7$ % и $-3,45$ %. Авторы работы [65] показали, что при осаждении распылении многокомпонентного материала (высокоэнтропийный сплав) в вакууме формируются однофазные высокоэнтропийные покрытия с бсс-решеткой, характерной для литого состояния, а при получении в азотной атмосфере формируются однофазные нитридные сверхтвердые нанокристаллические покрытия на основе f cc-металлической решетки.

Влияние потенциала смещения в тройных системах системы Ti–Al–N рассмотрено в работах [66–68]. Первым, что необходимо отметить, является то, что подача напряжения смещения сказывается на содержании алюминия в покрытиях (Ti, Al)N. В работах [66, 67] было определено, что содержание алюминия в покрытиях уменьшается с увеличением напряжения смещения. Уменьшение содержания Al на 50 % наблюдалось тогда, когда напряжение смещения на

подложке составляет -300 В. Авторы работы [67] связали это с разницей в степени ионизации Ti и Al. Степень ионизации паров титана (80 %) выше, нежели паров алюминия (50 %). Высокоионизированные атомы титана преимущественно притягиваются к отрицательно заряженной подложке. Такое «напыление» изменяет конечное соотношение Ti/Al в покрытии. Указанный эффект можно также объяснить, если вспомнить, что одиночные ионы металлов имеют разные коэффициенты распыления и разный средний заряд [68]. С увеличением напряжения смещения на подложке увеличивается рассеяние отраженных от подложки атомов мишени. Необходимо отметить, что атомы Al более подвержены отражению в сравнении с атомами Ti.

Применение одновременной конденсации нескольких плазменных металлических потоков в атмосфере азота позволяет синтезировать многокомпонентные нитридные покрытия. Изменение токов горения дуг металлических катодов варьирует концентрации металлических элементов в многокомпонентных нитридных покрытиях и соответственно изменяет их фазовый состав, механические свойства [69 - 72]. В работе [73] изучалась стабильности фазового, элементного состава покрытий на основе твердых растворов нитридов Ti и Cr нанесенных методом вакуумно-дугового осаждения на сплав T5K10. Исследовалось влияние температуры, соответствующей температуре скоростной термообработки на термостойкость твердого сплава с покрытиями, в зависимости от содержания титана и хрома в сформированном покрытии. Показано, что фазовый состав покрытий, сформированных на сплаве T5K10 методом конденсации совмещенных плазменных потоков титана и хрома в атмосфере азота, изменяется от смеси фаз $(Ti,Cr)N + Cr$ к $TiN + (Ti,Cr)N$ с ростом относительной атомной концентрации титана к хрому в покрытии (CTi/CCr) от 0,3 до 1,8. При отжиге на воздухе в интервале температур $900\text{ }^{\circ}\text{C} \div 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ покрытий с отношением атомных концентраций титана к хрому, равных 0,3 и 1,8, происходит распад нитридных фаз и образование оксидов металлов. Обнаружено, что в покрытии с отношением атомных концентраций титана к хрому, равного 0,8 увеличивается содержание твердого раствора $(Ti,Cr)N$.

Выводы к Разделу 1

Проведенный анализ современного состояния работ отечественных и зарубежных авторов по изучению свойств нитридных покрытий, полученных различными методами осаждения, позволяет сделать следующие заключения.

1. Покрытия должны быть многокомпонентными, позволяющими получать системы MeN/Me, MeN/Si₃N₄, MeN/MeN.

2. При формировании покрытий на основе нитридов необходима высокая активность азота и температура нанесения (780 ÷ 900 °С), при этом азот должен обеспечивать высокую термодинамическую движущую силу для того, чтобы фазовая сегрегация с контролируемой скоростью диффузии проходила достаточно быстро в процессе нанесения.

3. Синтез сверхтвердых и термически стабильных нанокompозитов должен основываться на термодинамически обусловленной спиноидальной фазовой сегрегации, которая приводит к формированию стабильной наноструктуры путем самоорганизации, при этом максимальная твердость покрытий на основе нанокompозитов достигается при условии, когда поверхность твердых нанозерен нитрида тугоплавкого металла покрывается одним аморфно демпфирующим монослоем другого металла с концентрацией (7÷18) %.

РАЗДЕЛ 2

ОБОРУДОВАНИЕ, МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Данная работа посвящена формированию структуры и свойств защитных микро – и наноструктурных покрытий систем на основе Ti, Al, Zr, Si и N.

Для достижения намеченных целей в работе поставлены следующие задачи:

1. Изучить влияние физических параметров осаждения (давление рабочего газа – азота, смеси газов Ar/N; импульсного ВЧ потенциале смещения и способа осаждения) на изменения элементного и фазового состава пленок TiN, Ti-Al-N, Ti-Si-N, Ti-Zr-Si-N

2. Исследовать морфологию, элементный и структурно-фазовый состав полученных покрытий TiN, Ti-Al-N, Ti-Si-N, Ti-Zr-Si-N.

3. Изучить влияние структурно-фазового состояния покрытий TiN, Ti-Si-N, Ti-Zr-Si-N на основе нанокристаллической структуры на их физико-механические свойства (адгезию к подложке, твердость, модуль упругости).

В настоящем разделе обсуждаются объекты исследований, а также детально изложены принципы, методы получения, средства реализации испытаний и определения физико-механических и трибологических свойств покрытий. Приводится описание оборудования, использованного в работе.

2.1. Материалы, использованные в работе

Для получения покрытий в качестве катодов применялись следующие материалы: для покрытий Ti-Al – титан, марки ВТ-1-00 и алюминий А999; для Ti-Si– титан, марки ВТ-1-00 кремний марки Кр00; для Zr-Ti-Si – титан, марки ВТ-1-00, цирконий, полученный методом ЭЛП; кремний марки Кр00. В качестве реакционного газа при нанесении покрытий использовался чистый газообразный азот ($\leq 0,02$ % кислорода). Образцами, на которые

осаждались покрытия, являлись дисками диаметром $20 \div 25$ мм, высотой $3 \div 4$ мм из стали Ст3 и нержавеющей стали X18H10T. Перед нанесением покрытий образцы с двух сторон шлифовались. Затем поверхность, на которую осаждалось покрытие, полировалась, промывалась в бензине, а затем в спирте.

Цельнометаллический материал в виде слитков Ti-Al; Ti-Si; Zr-Ti-Si получали методом электронно-лучевой плавки в медном охлаждаемом кристаллизаторе в Харьковском физико-техническом институте, НАН Украины. Физической основой процесса электронно-лучевой плавки является превращение кинетической энергии электронов, разогнанных в электрическом поле до скоростей $10^4 \div 10^5$ м/с, в тепловую при их торможении в поверхностном слое металла [74].

2.2. Оборудование для нанесения покрытий

Покрытия на основе многокомпонентных систем методом вакуумно-дугового осаждения наносили на установке «Булат-3Т» [21 – 24], состоящей из вакуумной камеры с источниками плазмы, поворотного устройства, системы откачки, охлаждения, устройства подачи легирующего газа, высоковольтного выпрямителя, источников питания дуги, стойки управления.

Для расширения технологической возможности вакуумно-дуговых методов нанесения покрытий использовались дополнительных источников ионизации и активации, ускорение атомов и химически-активных радикалов рабочего вещества. Благодаря чему создавались условия повышения управляемости потоков частиц на обрабатываемую поверхность. В процессе нанесения сложно-композиционных покрытий с одной стороны, обеспечивало стехиометричность потоков вещества на поверхность материала, а с другой стороны – увеличивало энергию частиц выше порога активации химической реакции на поверхности синтеза.

Для нанесения покрытий использовались цельнолитые мишени (като-ды). В качестве элементов использовались для покрытия Ti-Al {Al марки АВР – 99,95%, ТУ 6-00-00205133-63-97 и титан марки ВТ1-0 по ГОСТ 19807-74}, а для Ti-Si {Si- марки Кр00 и титан марки ВТ1-0 по ГОСТ 19807-74}. Полученные покрытия имели следующие концентрации: для Ti-Al (Ti – 55,6 ат. %, Al – 2,6 ат. %, N- 41,8); для Ti-Si-N (Ti – 62,3 мас. %, Si – 4,13 мас. %, N – 33,57 мас. %). В качестве реакционного газа использовался молекулярный азот. Для получения покрытий на основе TiN использовался титан марки ВТ-1-00. Толщина всех покрытий в экспериментах составляла 3,0 мкм. Параметры осаждения приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Физико-технологические параметры осаждения покрытий.

Испаряемый материал	Покрытия	I_0 , А	P_N , Па	$U^{ВЧ}$, В	Примечания
Ti+Al	Ti-Al-N	90	0.7	200	Импульсная ВЧ технология
Ti+Si	Ti-Si- N	100	0.7	200	Импульсная ВЧ технология
Ti	TiN	100	0.7	200	Импульсная ВЧ технология

В качестве параметра управления потоком ионизированной компоненты на обрабатываемую поверхность использовалась подача импульсного ВЧ потенциала смещения на обрабатываемые изделия [75-77]. Благодаря этому, в зависимости от скважности импульсов, можно варьировать средний по времени поток ускоренной компоненты ионов на поверхность роста покрытия. Следует отметить, что данным методом можно только снизить ускоренный поток ионов, но нельзя его увеличить. Схема технологического комплекса синтеза покрытий на базе вакуумно-дугового разряда представлена на рис. 2.1. Заземленные металлические стенки вакуумной камеры 7 служили одновременно анодом вакуумно-дуговой разрядной системы.

Отрицательный потенциал от источника питания дугового разряда подавался на катод 4, выполненный из материала, необходимого для синтеза покрытия.

Напуск рабочего газа через газотранспортную линию осуществлялся посредством натекающей системы.

Изделия располагались на подвижной подложке 8, ВЧ напряжение на подложку 8 подавалось через согласующее устройство 9 от ВЧ генератора 10. Для расширения гибкости технологической системы был создан простейший ВЧ генератор [78, 79].

Принципиальная схема генератора приведена на рис. 2.2. Достоинствами данного типа генераторов является то, что их работа слабо зависит от изменения импеданса нагрузки, что имеет принципиальное значение для работы в импульсном режиме при плазменной нагрузке.

Однако использование подобного типа генераторов требует серьезной адаптации электрической схемы для работы при нагрузке в виде ВЧ разряда.

Для поддержания ВЧ разряда необходимо высокое напряжение, которое проявляет тенденцию к возрастанию с увеличением поглощаемой ВЧ мощности в разряде.

Для преодоления указанного несоответствия выходных характеристик генератора и плазменной нагрузки ВЧ разряда, а также для преобразования выходного ВЧ напряжения были использованы резонансные свойства ВЧ передающей линии (коаксиального кабеля).

Выходной контур ВЧ генератора соединялся с плазменной нагрузкой коаксиальным кабелем 5 с волновым сопротивлением 50 Ом. Если оставить свободным выходной конец коаксиального кабеля, то в результате коаксиальный кабель будет иметь несогласованную выходную нагрузку, отличную от 50 Ом.

При этом в кабеле наряду с прямой волной (движущейся от генератора к нагрузке) распространяется и отраженная волна.

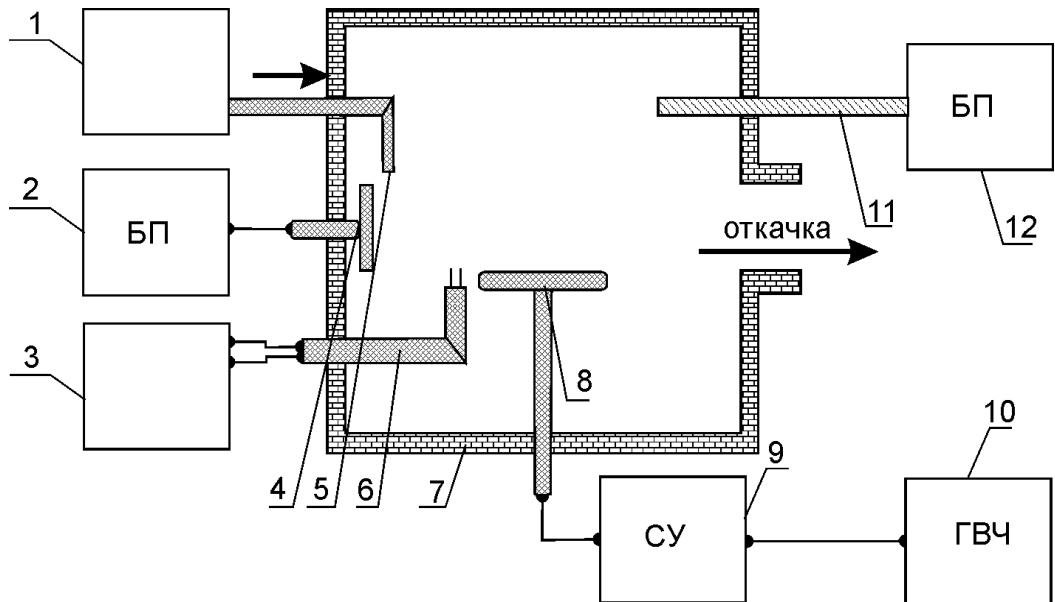


Рис. 2.1. Схема технологической системы синтеза покрытий на базе вакуумно-дугового разряда: 1 – устройство напуска рабочего газа; 2, 12 – источники питания дугового и искрового разрядов соответственно; 3 – зондовый измерительный комплекс; 4 – катод вакуумно-дугового разряда; 5 – газопровод напуск нейтрального газа; 6 – подвижный двойной зонд; 7 – вакуумная камера; 8 – подложка для закрепления образцов; 9 – устройство согласования ВЧ генератора и плазменной нагрузки; 10 – ВЧ генератор; 11 – кварцевая трубка искрового разрядника для диссоциации молекул рабочего газа

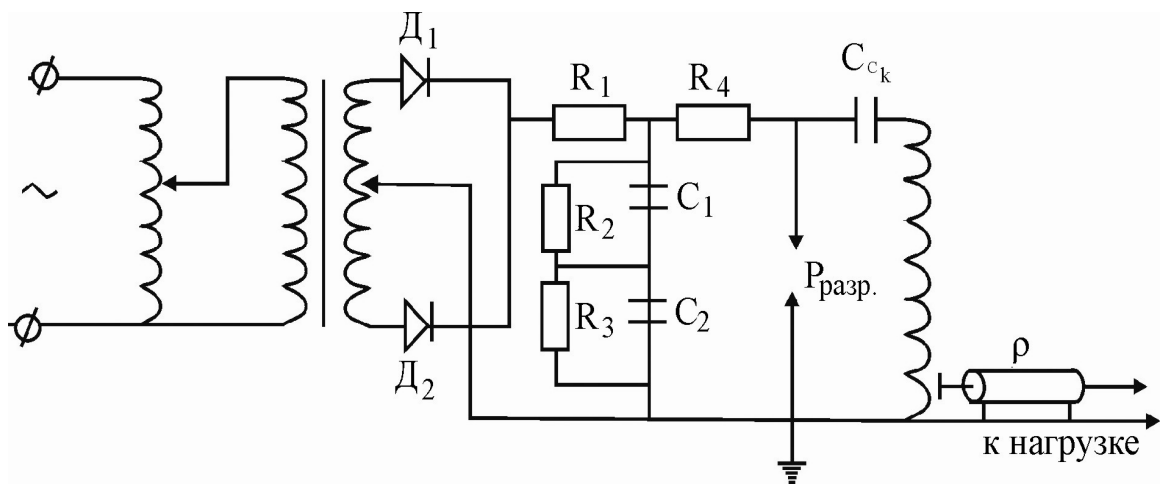


Рис. 2.2. Схема ВЧ генератора

В результате взаимодействия прямой и отраженной волн в коаксиальном кабеле образуется стоячая волна. На выходе генератора для его нормальной работы необходимы пучность тока и узел напряжения. Если теперь выбрать длину кабеля, соответствующую четверти длины волны, то на другом конце кабеля будет создана пучность напряжения и узел тока, т. е. благодаря этому мы имеем своеобразный повышающий трансформатор напряжения. Однако при использовании в качестве нагрузки электрода ВЧ емкостного разряда, эквивалент импеданса которого близок к импедансу конденсатора, ток нагрузки будет отличен от нуля. Для установления на выходе коаксиального кабеля необходимого соотношения амплитуд ВЧ тока и напряжения в разрыв выходной цепи генератора введен дополнительный переменный конденсатор.

При согласовании ВЧ генератора с нагрузкой обеспечивается поглощение энергии плазмой, что приводит к увеличению энергии ее частиц.

Проведенные исследования показали, что при включении ВЧ генератора через разделительную емкость на нагрузке появляется постоянная составляющая детектированная плазмой ВЧ напряжения, обеспечивающая бомбардировку покрываемой поверхности подложки ионами плазмы. Ионно-плазменное ВЧ обработка инициирует формирование структуры с малыми размерами кристаллитов и их границ в сравнении с другими методами создания наноструктурных материалов.

К размерным эффектам следует отнести также формирование аморфных нанослоев и монокристаллических вискеро в композиционных конденсатах. В ионно-плазменных конденсатах, наносимых при невысоких $T_{\text{п}}$ и высокой плотности плазмы, выделение второй фазы сопровождается расслоением пленки по вертикали (столбчатый рост); с увеличением $T_{\text{п}}$ и снижением плотности плазмы происходит слоевой рост. Бомбардировка препятствует слоевому росту пленки.

Эффект плазмы через ослабление межфазного взаимодействия пленка-подложка в результате бомбардировки э проявляется в реализации дополнительных двухосных текстур, многоориентационного зарождения при выделении второй фазы и, как следствие, увеличении дисперсности пленки.

Для уменьшения капельной составляющей в работе использовался вакуумно-дуговой источник с криволинейным L-фильтром (рис. 2.3) [80, 81].

В основу принципа очистки плазмы от макрочастиц с помощью магнитного фильтра положено следующее: между катодом и подложкой размещается некоторая преграда, исключающая прямую видимость между этой подложкой и активной поверхностью катода, являющейся источником эрозионной плазмы с МЧ. Такой преградой может служить экран или стенки изогнутой трубы – плазмоведа (рис. 2.3).

Макрочастицы, которые двигаются прямолинейно, наталкиваются на эту преграду и не попадают на подложку, в то время как ионная компонента плазменного потока с помощью магнитного поля направляется на подложку в обход преграды.

Так как не все МЧ полностью теряют кинетическую энергию, даже при нескольких последовательных столкновениях со стенками плазмоведа канала заметная их часть проходит до выхода из плазмоведа, попадая при этом на подложку.

Эффективность очистки плазмы в таком случае тем выше, чем длиннее плазмовод, и чем больше угол его суммарного изгиба, но при этом непременно возрастают потери (ионной) компоненты транспортируемого потока, производительность системы существенно снижается. Коэффициент пропускания этой системы не превышает 2...4 %.

Для разделения плазменного потока могут быть использованы и другие конструкции вакуумно-дуговых устройств, реализующие принципы управления движением заряженной компоненты плазмы, но являющиеся более простыми в конструктивном исполнении.

Существующие методы определения степени очистки плазмы вакуумной дуги от МЧ основаны на подсчете плотности дефектов, оставляемых частицами в конденсате.

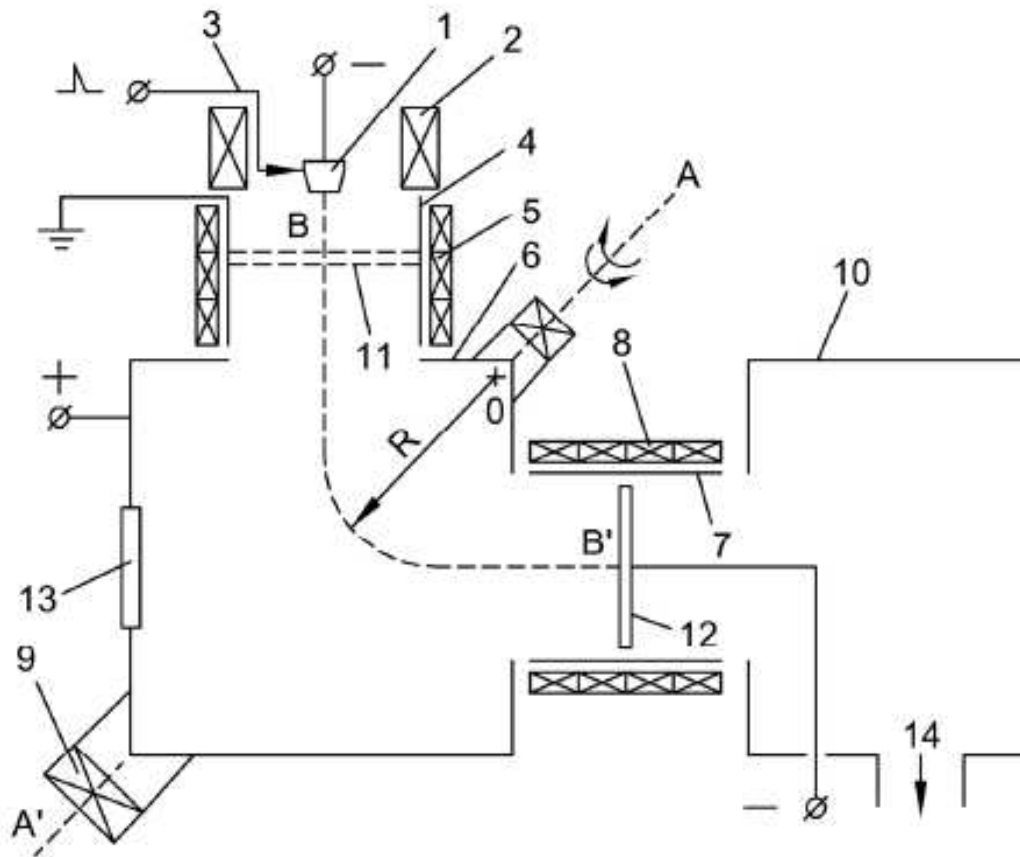


Рис. 2.3. Схема экспериментального вакуумно-дугового источника с криволинейным L-фильтром: 1 – испаряемый материал; 2, 5, 8, 9 – магнитные катушки; 3 – поджигающие устройства; 4 – анод; 6 – камера плазмовода; 7 – выходная секция плазмовода; 10 – вакуумная камера; 11 – анодная вставка в виде решетки из графитовых стержней

Для этого необходимо, чтобы разработанная система обеспечивало «отсутствие прямой видимости подложки со стороны катода».

Основные результаты экспериментальных исследований данного источника могут быть сформулированы следующим образом. Увеличение линейных размеров поперечного сечения рассматриваемой системы (в исследуемом варианте приблизительно до 200 – 300 мм) при малом аспектовом отношении ($R/a \approx 1,3$), близком к минимально возможному ($R/a = 1$), способствует значительному повышению пропускной способности системы.

В прямолинейной входной (анодной) части системы уровень потерь плазмы минимален. Основные потери плазмы при ее транспортировке приходятся на криволинейную часть плазмоведущего канала.

После нанесения покрытий образцы разрезали на части механическим способом с помощью автоматического высокоточного настольного отрезного станка Accutom-5 и проводили различные исследования.

2.3. Методы исследования структуры, фазового и элементного состава покрытий

2.3.1. Исследование элементного состава и морфологии поверхности покрытий

Для исследования элементного состава и морфологии комбинированных покрытий, изучаемых в данной работе, использовался растровый электронный микроскоп РЭМ-103М с приставкой ЭДС для микрорентгеноспектрального анализа. Прибор имеет камеру низкого вакуума, компьютерное управление, что дает возможность быстрого сохранения полученных данных, а также проводить исследования в автоматическом режиме, включая математическую обработку полученных результатов. Растровая электронная микроскопия является одним из наиболее распространенных методов диагностики, позволяющим получать высококачественное изображение изучаемой поверхности. Это метод исследования поверхности образца, использующий энергетическое и пространственное

распределение электронов, эмитированных из его приповерхностного слоя под воздействием остросфокусированного луча – зонда. В электронном микроскопе изображение поверхности во вторичных электронах создается благодаря развертке сфокусированного пучка электронов по поверхности исследуемого образца.

Измерения элементного состава поверхности покрытий проводилось на шлифах. Основной принцип электронного микроанализа – локализация возбуждения в малой области поверхности образца (пятно диаметром ~ 1 мкм) с помощью остро сфокусированного электронного пучка (с энергией $1 \div 50$ кэВ). Область сканирования располагалась перпендикулярно главной оптической оси. В основу метода положено сканирование электронным лучом в X и Y направлениях по поверхности образца, получая изображение распределения составляющих материала. Внутри области взаимодействия происходит как упругое, так и неупругое рассеяние электронов на мишени, в результате которого в детекторе возникают характеристические сигналы. Их интенсивность дает возможность определить локальную топографию в месте падения луча, состав участка и т. д. За счет установленной связи между любым произвольно выбранным набором точек на поверхности образца и экране компьютера получают изображение, повторяющее форму объекта. Фотография представляет собой чередование участков с разной контрастностью. Рабочая программа позволяет проводить элементный анализ с разрешением порядка 10 нм. В процессе испытаний прибор постоянно измеряет длину волны и интенсивность характеристического рентгеновского излучения. Первая величина характеризует тип элемента, вторая, отнесенная к интенсивности эталона, – концентрацию этого элемента в исследуемом микрообъеме материала.

Изучение рельефа поверхности образцов с покрытиями проводилось на растровом электронно-сканирующем микроскопе Qunta 300 D.

Данный растровый электронный микроскоп позволяет производить измерения линейных размеров нанобъектов, определять элементный состав поверхности различных покрытий, а также спектров катодоллюминисценции.

Измерения можно производить как в условиях высокого вакуума, так и в

условиях низкого давления (когда есть необходимость измерять диэлектрические образцы в вакууме).

Данный микроскоп также позволяет регистрировать истинно-вторичные и упруго-отраженные электроны. Диапазон ускоряющих напряжений, при которых функционирует микроскоп – 100 В – 30 кВ.

Для исследования элементного состава поверхности и приповерхностных слоев также использовали метод резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов ${}^4\text{He}^+$ с энергией 2,035 МэВ и протонов с энергией 2,012 МэВ, энергетическое разрешение детектора 20 кэВ (ускоритель JINR, г. Дубна, Россия).

Погрешность измерения профилей этим методом не превышает 5 %. Чувствительность при определении процентного содержания элементов составляет от 0,1 до десятков процентов в зависимости от анализируемого элемента и типа матрицы. Метод резерфордовского обратного рассеяния является основным методом, использующим анализ по энергиям, и основан на обратном рассеянии пучка ионов, ускоренных до энергии несколько МэВ, на атомах анализируемого вещества (обычно используется облучение поверхности образца ионами He^+ или H^+ с энергией от 1,4 1,7 МэВ). Этот метод предполагает, что бомбардирующий ион претерпевает упругое столкновение с атомом мишени и теряет энергию в результате простого обмена кинетической энергией. Исходя из этого, можно рассчитать энергию рассеянного первичного иона как функцию массы рассеивающего атома и угла рассеяния [84]. Диаметр пучка, как правило, составляет от 10 мкм до 1 мм.

Спектр РОР представляет собой график: по оси абсцисс откладывается номер энергетического канала (n_i), в который попадает рассеянный ион с определенной энергией, а по оси ординат – количество ионов (H_i), попавших в канал n_i . В зависимости от типа анализатора (полупроводникового, магнитного и т. д.) можно получить различные характеристики обратно рассеянных частиц (энергия, импульс и др.). Высокоэнергетические ионы коллимированного пучка испытывают ряд упругих соударений с неподвижными ядрами мишени. Под воздействием силы кулоновского отталкивания частички рассеиваются на некоторый угол и регистрируются полупроводниковым детектором.

Для регистрации используются полупроводниковые детекторы, формирующие на выходе электрический импульс, пропорциональный энергии частиц, рассеянных образцом в направлении детектора. Идентификация атомов исследуемого материала происходит с учетом изменения энергии рассеянной частицы после ее соударения с соответствующим атомом мишени. Энергия после столкновения определяется только массами частиц и углом рассеяния.

Метод POP позволяет устанавливать элементный состав мишени по глубине до нескольких мкм с шагом сканирования 100 \AA [85].

2.3.2. Исследование структуры и фазового состава

Поскольку многие свойства твердых тел зависят от их фазового состава, весьма важной задачей является установление последнего как качественно, так и количественно. Каждое кристаллическое вещество характеризуется атомным составом, кристаллической решеткой и расположением атомов в элементарной ячейке и поэтому дает свою специфическую рентгеновскую дифракционную картину. Для проведения качественного анализа измеренная картина сравнивается с дифракционными спектрами возможных чистых фаз (эталонов). Поэтому рентгеновский фазовый анализ состоит в сравнении измеренного рентгеновского дифракционного спектра поликристаллического образца с дифракционными спектрами эталонов. Количественный фазовый анализ, т. е. определение какой-либо одной из ряда фаз в многофазных композициях, основан на том, что интенсивность линий данной фазы пропорциональна, кроме всех факторов интенсивности, объемной доле данной фазы в смеси [86].

Фазовый состав поверхности анализировался с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 в $\text{Cu } K_{\alpha}$ излучении (длина волны $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) в условиях фокусировки по Бреггу-Брентано [87]. Дифрактограммы снимались в режиме непрерывного сканирования поверхности рентгеновским лучом в диапазоне углов 2θ от 20° до 100° (шаг сканирования поверхности составлял $0,01^{\circ}$ при точности измерения дифракционных углов $\pm 0,005^{\circ}$).

Определение фазового состава образца основано на том, что каждая фаза имеет свою кристаллическую решетку, которая характеризуется определенным набором межплоскостных расстояний d_{HKL} . Их числовые значения рассчитывались с учетом углов 2θ (дифракционные максимумы рентгенограммы) по уравнению Вульфа-Брегга [88, 89]:

$$2d_{HKL} \sin \theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

где: θ – угол скольжения; n – порядок отражения.

Тип решетки кубических материалов определялся по ряду чисел, который позволял определить ее тип:

$$Q = \frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_k}, \quad (2.2)$$

где: θ_k – угол данной линии; θ_i – угол первой линии.

Параметр решетки a_{HKL} рассчитывался из соотношения:

$$a_{HKL} = d_{HKL} \times \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}. \quad (2.3)$$

Если на рентгенограмме проявлялись фазы, структуру которых этими методами определить невозможно, то можно идентифицировать каждую фазу сравнением углов дифракции θ (или межплоскостных расстояний d_{HKL}) с данными для тех фаз, которые ожидаются в образце (согласно результатам элементного анализа и фазовым диаграммам). Для этого использовались справочные таблицы межплоскостных расстояний и относительной интенсивности линий [87,89-91], а также компьютерная база данных PCDFWIN.

Количественный фазовый анализ, основанный на определении содержания одной или нескольких фаз в многофазных соединениях, заключается в том, что

интегральная интенсивность линий каждой фазы пропорциональна объемной доле данной фазы в смеси. При этом проводится количественное сравнение интенсивностей линий различных фаз друг с другом или с интенсивностью линий эталона, снятого в тех же условиях. Для выделения аналитических линий каждой фазы, по которым производится сопоставление интенсивностей, необходимо предварительно провести качественный фазовый анализ. Обычно в качестве аналитической линии выбирается наиболее интенсивная линия данной фазы, свободная от наложения других линий.

Размер составляющих пленку зерен оценивался по ширине дифракционного пика с помощью формулы Дебая-Шерера:

$$d = K\lambda / \beta \cos \theta , \quad (2.4)$$

где: d – средний размер кристаллитов, $K = 0,94$, λ – длина рентгеновской волны $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,54051 \text{ \AA}$, β – полуширина пика в радианах, θ – дифракционный угол пика. Дополнительные исследования фазового состава осуществлялись рентгенофазовым методом малоуглового рассеяния скользящего пучка от $0,5^\circ$ [16] на рентгеновском дифрактометре Advance 8.

Установка полностью автоматизирована. Конструкция прибора позволяет получать информацию, усредненную по всей площади образца при помощи его вращения вокруг своей нормали.

При снятии рентгенограммы происходит автоматический сбор информации с последующей обработкой посредством пакета программ DIFFRACPlus. Преимуществом рентгенографического метода является возможность регистрации дифракционных линий малых интенсивностей (при условии длительной экспозиции), что важно для исследования тонких поверхностных слоев. Качественный анализ дифрактограмм проводился при помощи аналитической программы EVA. Для более детального анализа комбинированных покрытий их механически срезали с поверхности подложки и исследовали структуру и состав с двух сторон (со стороны поверхности и со стороны подложки).

Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводились на JEM-2100 («JEOL», Япония). Исследовались фольги из покрытия, предварительно механически утоненные и протравленные аргонными пучками в вакууме до образования сквозного отверстия на установке PIPS (Gatan, Япония), с энергией пучка 5 кэВ.

Так как толщина покрытия велика, то чтобы исследовать структуры, формирующиеся в разных слоях покрытия, часть фольг протравливали в течение 12 часов до образования сквозного отверстия со стороны поверхности, часть – с противоположной стороны, ранее прилегавшей к подложке.

Часть фольг переворачивали через 6 часов травления, и последующее время травлению подвергалась другая сторона, чтобы отверстие получилось в середине толщины фольги. Анализ микроэлектроннограмм проводился по методике, изложенной в [89].

Приготовление микрошлифов образцов (полировка, шлифовка) для исследования структурно-фазового состояния осуществлялось с помощью шлифовально-полировального станка модели LaboPol-5.

2.4. Определение механических характеристик

Достаточно простым и наиболее часто употребляемым является метод испытания поверхности покрытий на нанотвердость, основанный на применении трехгранной пирамидки (трехгранный пирамидальный индентор Берковича). Он позволяет избежать проблемы сведения четырех граней в одну точку, свойственной инденторам Виккерса, и получить радиус закругления вершины менее 100 нм. Зондирование пирамидальным индентором приводит к тому, что в отличие от макроиспытаний, деформируемый объем образца не остается неизменным в процессе нагружения, а растет на много порядков величины. Кроме того, этот метод позволяют исследовать физико-механические свойства в наношкале и даже на атомарном уровне, что недоступно обычным технологиям механических испытаний [91].

Микротвердость покрытий определялась на микротвердомере MVD 402 С . Измерение твердости по Виккерсу осуществлялось при нагрузке на индентор 0,1 Н по пяти отпечаткам со свободным выбором места укола. Время нагружения индентора составило 10 с [92].

Измерения нанотвердости проводились алмазным трехгранным индентором Берковича на нанотвердомере Nano Indentor-II, MTS Systems Corporation, Oak Ridge, TN USA, при помощи методики Виккерса, а также Оливера и Фара [93]. В процессе испытаний с высокой точностью регистрировалась зависимость перемещения вершины индентора от нагрузки с помощью емкостного датчика (рис. 2.4).

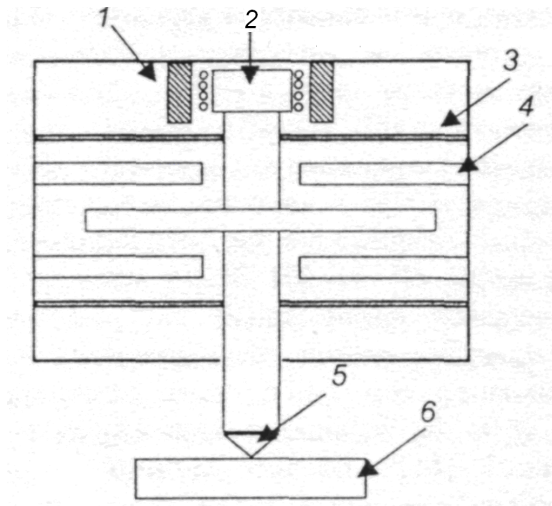


Рис. 2.4. Датчик перемещения прибора «Nano Indentor-II»: 1 – постоянный магнит; 2 – катушка индуктивности; 3 – листовая пружина; 4 – пластина, конденсатора; 5 – трехгранный индентор Берковича; 6 – образец

В исследованиях по индентированию происходит запись кинетической диаграммы, и одновременно определяется твердость и модуль Юнга, а их соотношение позволяет сравнивать относительную твердость разных материалов, в том числе в различном структурном состоянии. Этот метод позволяет изучать микромеханическое поведение и структурную чувствительность механических свойств тонких приповерхностных слоев. Датчик образуют две стеклянные пластины, расположенные на расстоянии 200 мкм друг от друга.

Третья пластина закреплена на стержне индентора. При изменении глубины отпечатка емкость датчика изменяется, что позволяет непрерывно контролировать перемещение вершины индентора. На нижнем конце стержня закреплён трехгранный индентор Берковича, а на верхнем – находится катушка индуктивности.

Катушка помещена в постоянный магнит, при этом при пропускании тока через катушку индуктивности стержень с индентором выталкивается из магнита и к индентору прикладывается нагрузка. В диапазоне от 0 до 150 мН связь между током и нагрузкой линейная, что позволяет контролировать силу, приложенную к индентору. Во время испытаний прибор позволяет фиксировать три параметра – нагрузку, перемещение вершины индентора и время.

В процессе испытаний с высокой точностью регистрировалась зависимость перемещения вершины индентора Берковича от нагрузки. Точность измерения глубины отпечатка равна $\pm 0,04$ нм, нагрузки на индентор – ± 75 нН. Прибор выполняет около трех замеров нагрузки и перемещения за 1 секунду. Для уменьшения вибраций прибор установлен на виброизолирующем столе. Скорость внедрения индентора 5 нм/с. При каждом испытании индентор нагружался/разгружался три раза, каждый раз для более высокой нагрузки, которая не превышала 10 мН при глубине 150 нм.

Чтобы уменьшить различие в температуре образца и индентора, образец помещается в прибор на 12 часов до начала испытаний. Температура в помещении поддерживается постоянной с точностью до $\pm 0,5$ с.

Испытания не начинаются, если скорость теплового расширения стержня индентора выше 0,05 нм/с. Во время разгрузки для каждого испытания скорость теплового расширения индентора измерялась еще раз и в результате вносилась соответствующая поправка.

При внедрении индентора вблизи области контакта создается сложное напряженное состояние, близкое к всестороннему сжатию, а деформация, распространяющаяся вглубь материала, имеет как упругую (обратимую), так и пластическую (необратимую) составляющую.

Благодаря этому при наноинден-тировании возможно получить информацию как о твердости, так и о модуле Юнга, а также оценить долю упругой составляющей в общей деформации или упругое восстановление.

На рис. 2.5 приведена типичная экспериментальная кривая непрерывного инден-тирования, зависимость нагрузки от глубины вдавливания.

Величина упругого восстановления W_e поверхностного слоя рассчитывалась по кривым «нагружение – разгрузка» по формуле:

$$W_e = \frac{h_{\max} - h_r}{h_{\max}}, \quad (2.5)$$

где: h_{\max} – максимальная глубина проникновения, h_r – остаточная глубина после снятия нагрузки. Компьютерная обработка результатов инден-тирования проводилась по методике Оливера и Фара [94], который состоит в подборе параметров степенной функции, описывающей экспериментальную зависимость глубины нагружения от приложенной нагрузки, и расчете твердости и модуля Юнга по этим данным. Значение твердости рассчитывалось как отношение максимальной нагрузки к площади проекции невосстановленного отпечатка, а модуль упругости – исходя из площади проекции отпечатка, контактной жесткости, определяемой как наклон верхней трети кривой нагружения, и задаваемого коэффициента Пуассона.

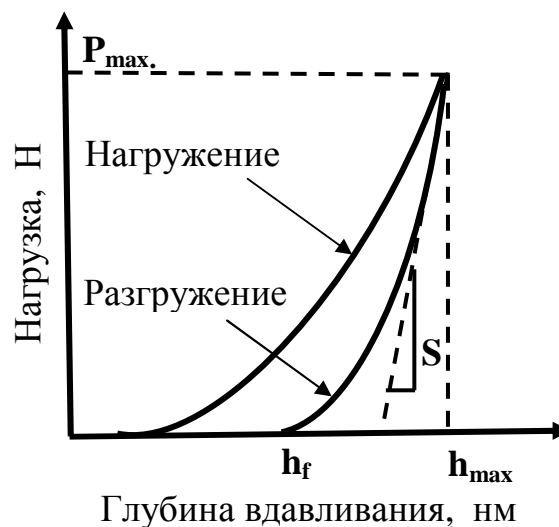


Рис. 2.5. Зависимость нагрузки от глубины вдавливания

2.5. Трибологические испытания

Для определения триботехнических характеристик использовалась универсальная установка СМЦ-2. Полученные покрытия и образцы без покрытий испытывались на износостойкость по схеме "плоскость цилиндр" с использованием технического вазелина.

В течение всего испытания образец не снимался с машины трения. Ширину канавки и ее длину в зоне износа проводили с помощью микроскопа Бриелля МПБ-2, который обеспечивает точность измерений $\pm 0,025$ мм.

Определялся коэффициент трения и скорость износа покрытий и контртела при различных температурах на высокотемпературной автоматизированной машине трения (High-temperature Tribometer, CSM Instruments, Швейцария) [95], управляемой компьютером по стандартной схеме испытания "шарик-диск" (рис. 2.6).

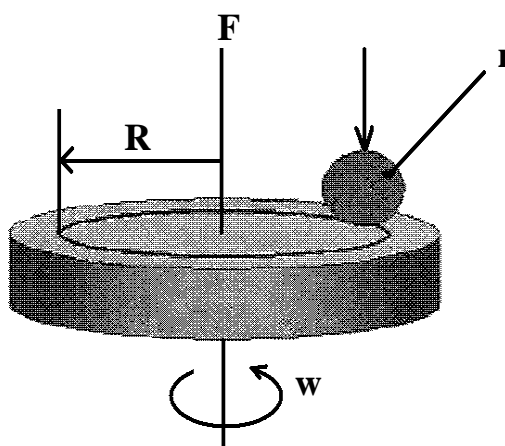


Рис. 2.6. Стандартная схема испытания

Образец устанавливали в держателе, перпендикулярно плоскости образца закрепляли стержень, на конце которого находился керамический шарик диаметром 6 мм из Al_2O_3 , SiN, SiC. С помощью регулировки датчика перемещения выбирали радиус кривизны износа, еще один датчик компенсировал силу трения и позволял установить значение коэффициента трения в определенный момент времени.

Диски на которые наносились покрытия изготавливались из стали 45 (HRC = 55) диаметром 50 мм, толщиной 5 мм. Нагрузка составляла 3,0 Н, скорость скольжения 10 см/с. Производился анализ продуктов износа, строение бороздки износа (на образце) и пятна износа (на контртеле – шарике).

Для этого применялись микроскопические исследования строения бороздок износа на поверхности покрытий и изменение пятен износа на шарике.

Измерения вертикального сечения бороздок износа проводились профилометром в четырех диаметрально и ортогонально противоположных областях. Определялись среднее значение площади сечения и глубины бороздки.

Образец в виде диска с упрочненной поверхностью (покрытием), вращается с заданной частотой в зоне нагрева. Контртело в виде сертифицированного шарика закреплено неподвижно в держателе, который передает ему заданную нагрузку и связан с датчиками силы трения и глубины погружения контртела. Такая схема контакта позволяет также проводить математический расчет начальных контактных напряжений (напряжений Герца). Испытания проводятся согласно стандартам ASTM G99-959 и DIN50324. В качестве температур для триботехнических испытаниях были выбраны следующие температуры 300°C и 500°C.

Измерение профиля поверхности проводилось с помощью прибора – профилометра модели Surtronic 25 путем измерения вертикального отклонения алмазного наконечника (щупа), перемещающегося с постоянной скоростью в условиях механического контакта с образцом. Surtronic 25 имеет мультифункциональный порт RS-232, с помощью которого возможно передавать данные на принтер для печати или на компьютер для последующего анализа с использованием дополнительного программного обеспечения Talysrprofile. Программное обеспечение позволяет проводить расчет параметров, задавать режимы расчета в полном соответствии с международными стандартами.

Специальные функции позволяют получать вертикальное/горизонтальное отражение профиля, увеличивать отдельные участки для более подробного рассмотрения, получать инвертированный профиль, а также рассчитывать по отдельности волнистость и шероховатость.

Исследование адгезионной/когезионной прочности, стойкости к царапанию и определение механизма разрушения покрытия проводились с помощью скретч-тестера REVETEST (CSM Instruments) [95]. Царапины наносились на поверхность алмазным сферическим индентором типа «Роквелл С» с радиусом закругления 200 мкм при непрерывно нарастающей нагрузке, после чего осуществлялась регистрация физических параметров: акустической эмиссии, коэффициента трения и глубины проникновения индентора.

Испытания проводились при следующих условиях: нагрузка на индентор нарастала от 0,9 до 70 Н, скорость – 1 мм/мин, длина царапины составила 5 мм, скорость нагружения – 6,91 Н/мин, частота дискретизации сигнала – 60, акустическая эмиссия – 9.

Регистрация различных параметров в процессе тестирования позволила зафиксировать этапы разрушения покрытий.

В ходе перемещения индентора с заданной скоростью и при непрерывно нарастающей нагрузке, проходит запись на компьютер показаний нескольких датчиков, а именно: силы нагружения, интенсивности акустической эмиссии, силы трения, коэффициента трения, глубины царапины.

Момент адгезионного или когезионного разрушения покрытия фиксируется после испытаний визуально с помощью оптического микроскопа, оборудованного цифровой камерой, а также по анализу формы кривых «свойство-нагрузка», по изменению одного из пяти параметров: акустическая эмиссия, сила трения, коэффициент трения, глубина проникновения индентора и остаточная глубина царапины. Данные сохраняются на жестком диске управляющего компьютера. Совокупность различных параметров, регистрируемых в процессе испытаний, повышает достоверность методики и точность определения критической нагрузки.

К дополнительным преимуществам метода скретч-тестирования следует отнести возможность изучать тип разрушения материала (когезионный или адгезионный) и оценивать трещиностойкость материалов.

Склерометрическая головка включает устройство для измерения нормальной и касательной нагрузки на индентор (алмазную пирамиду типа «Роквелл С») при царапании, устройство для измерения величины нормального перемещения индентора, устройство подъема-опускания головки, устройство подъема-опускания индентора, привод перемещения индентора в касательном направлении.

Нагружение индентора обеспечивается пружиной, сдавливаемой винтовым механизмом. При этом пружина давит на индентор через динамометрическое полукольцо с тензодатчиком для измерения нагрузки, приложенной на индентор. Нагруженный индентор опускается и внедряется в поверхность. Перемещение и скорость внедрения индентора измеряются индуктивным датчиком. Измерение силы сопротивления царапанию производится с помощью тензодатчиков.

В процессе испытания царапина образуется не только за счет разрушения материала, но и в результате пластической деформации. Процесс деформирования материала алмазным индентором состоит из следующих основных стадий:

- Предварительный наклеп при вертикальном внедрении индентора на заданную глубину;
- внедрение жесткого индентора в твердое тело приводит к появлению характерной «короны» у основания отпечатка;
- в начальный момент формирования царапины протекает последующая деформация наклепанного материала, вызванная движением боковой поверхности пирамиды;
- срез «короны» основного отпечатка трансформируется в наплыв;
- при дальнейшем движении впереди индентора наплыв нарастает и достигает предельной высоты при максимальном усилии царапания.

В этот момент происходит локальное разрушение материала в вершине наплыва, в результате чего снижается усилие царапания.

В результате испытаний можно определить минимальную (критическую) нагрузку (L_c), которая приводит к разрушению покрытия.

Следует отметить, что не все регистрируемые события, связанные с разрушением покрытия, описывают собственно адгезию покрытия к подложке.

Так L_{C1} обозначает момент появления первой трещины, L_{C2} – отслаивание участков покрытия и L_{C3} – пластичное истирание покрытия до подложки. Совокупность различных параметров, регистрируемых в процессе испытаний, повышает достоверность методики и точность определения критической нагрузки. Данная методика соответствует международному стандарту ISO DIS 20502.

Выводы к Разделу 2

1. На основе анализа литературных источников определены методы исследования покрытий TiN; Ti-Al-N; Ti-Si-N; Zr-Ti-Si-N, полученных методами ионно-плазменного осаждения с использованием импульсной ВЧ стимуляции.
2. Определены физико-технологические параметры формирования покрытий с нанокристаллической структурой.
3. Выбрана совокупность методов исследований, позволяющая оценить влияние состава испаряемого материала на изменение морфологии, элементного состава и структурно-фазовые превращения в нанокompозитных покрытиях (микрорентгеноспектральный анализ, растровая электронная микроскопия, метод обратного резерфордского рассеяния, рентгеноструктурный анализ).
4. С учетом особенностей физико-механических свойств нанокompозитных покрытий, полученных методами ионно-плазменного осаждения, предложены методики измерения твердости покрытий.
5. На основе анализа условий работы изделий с покрытиями были выбраны температуры, при которых проводились триботехнические испытания.

РАЗДЕЛ 3

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА, ФАЗОВОГО СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОКРЫТИЙ С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО - ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ

Результат модификации поверхности определяет её эксплуатационные характеристики, которые в первую очередь зависят от её рельефа, а также элементного и фазового состава.

В настоящем разделе приводятся и анализируются результаты экспериментальных исследований морфологии, элементного и фазового состава покрытий на основе TiN; Ti-Al-N; Ti-Si-N; Ti-Zr-Si-N, полученных вакуумно-дугового методом при непрерывном осаждении, с применением импульсного ВЧ осаждения.

3.1. Морфология поверхности и элементный состав покрытий TiN, Ti-Al-N; Ti-Si-N, полученных вакуумно-дугового методом [96,97]

Методом вакуумно-дугового осаждения с использованием, подававшегося на подложку, постоянного напряжения, а также импульсного ВЧ напряжения получены покрытия на основе: TiN ; Ti-Al-N; Ti-Si-N.

Толщина полученных покрытий составила 4,0 мкм. Потенциал смещения подавался на подложку от ВЧ генератора, который генерировал импульсы затухающих колебаний с частотой < 1 МГц, длительность каждого импульса ~ 60 миллисекунд, с частотой повторений ~10 КГц.

Величина отрицательного автосмещения потенциала на подложке, благодаря ВЧ диодному эффекту, составляла 2 кВ в начале импульса (после срабатывания разрядника) и снижалась до 200 В на конечном участке импульса (перед срабатыванием разрядника). В качестве образцов использовались образцы из стали Ст.3 размером 15×15×2 мм.

Физические параметры осаждения приведены в табл. 3.1. В качестве реакционного газа использовался азот.

Для покрытий TiN, Ti-Al-N; Ti-Si-N было выбрано наиболее часто применяемые параметры при которых обеспечиваются хорошие эксплуатационные свойства: давление $P_N = 0,7$ Па, потенциал смещения – 200 В.

Таблица 3.1

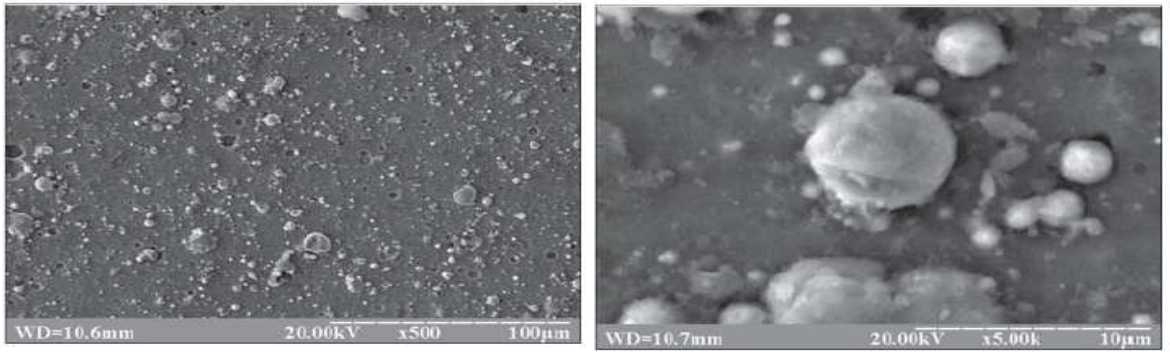
Физико-технологические параметры осаждения покрытий

Испаряемый материал	Покрытия	I_d , А	P_N , Па	$U^{ВЧ}$, В	$U_{см}$, В	Примечания
Ti	TiN	100	0,7	–	200	непрерывное осаждение
Ti	TiN	100	0,7	200	–	импульсное ВЧ осаждение
Ti+ Si	Ti- Si -N	100	0,7	–	200	непрерывное осаждение
Ti+ Si	Ti- Si -N	100	0,7	200	–	импульсное ВЧ осаждение
Ti+20% вес. Al	Ti-Al-N	90	0,7	–	200	непрерывное осаждение
Ti+20% вес. Al	Ti-Al-N	90	0,7	200	–	импульсное ВЧ осаждение

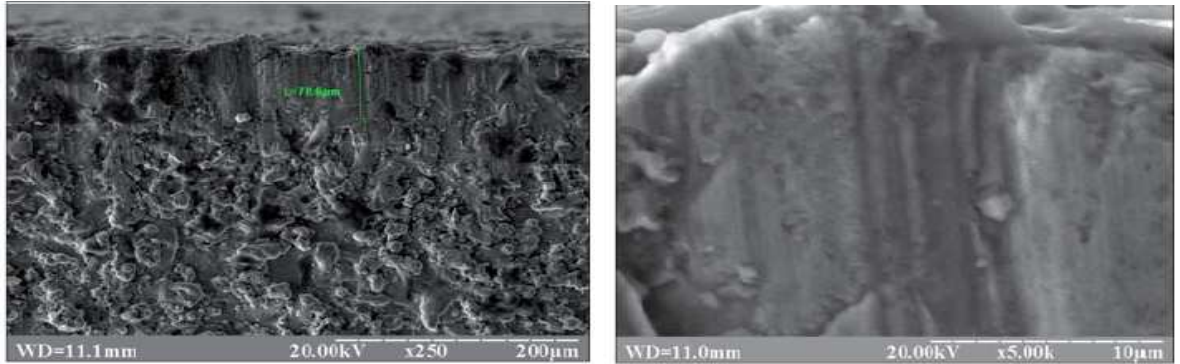
На рис. 3.1-3.2. представлены электронно-микроскопические изображения топографии поверхности TiN, а также фрактограммы излома покрытий, полученных как при непрерывном осаждении, так и с применением импульсного ВЧ осаждения.

Исследование морфология поверхности покрытий TiN, полученных при непрерывном осаждении свидетельствует об большом количестве капельной фракции на поверхности покрытий (рис.3.1.).

В случае импульсного осаждения количество капельной фракции становится меньше (см.рис.3.2).

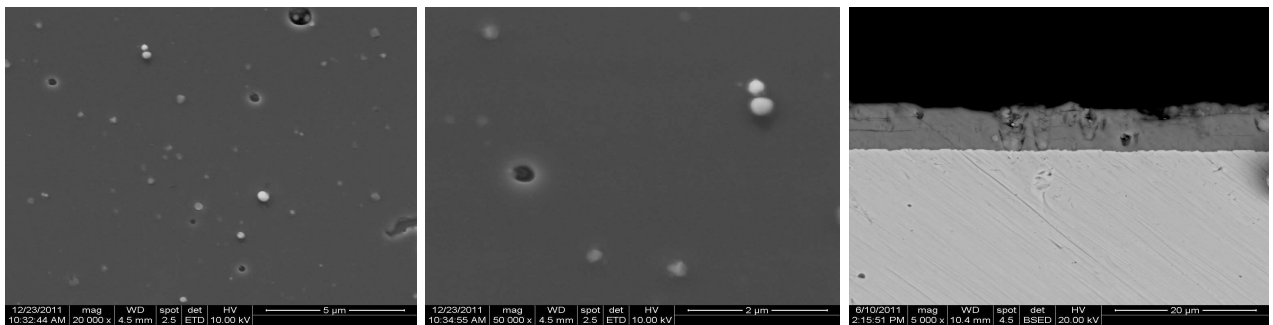


а



б

Рис. 3.1. Фотографии участков покрытий TiN, полученных при непрерывном осаждении: а - топографии поверхности, полученные при разных увеличениях; б - фрактограммы излома покрытия



А

б

с

Рис. 3.2. Фотографии участков покрытий TiN, полученных при импульсном осаждении: а - топографии поверхности, полученных при разных увеличениях; б - фрактограммы излома покрытия

На рис.3.3 показано исходное состояние поверхности покрытия после осаждения. Изображения были получены при помощи AFM.

На рис.3.4 – 3.5 приведены энергодисперсионные спектры покрытия TiN, полученных при непрерывном осаждении и импульсном ВЧ осаждении.

Элементный состав покрытия, полученного с помощью непрерывного осаждения : N – 33, 24 ат. % ; O₂ – 31,38 ат. % ; Ti– 35,37ат.%.

Покрытие состоит из Ti – 53,51 ат. /% , N– 44,41 ат. /% и кислорода – 2,08 ат. %. Наличия, которого можно объяснить чистотой азота и герметичностью вакуумной камеры (рис. 3.4 – 3.5).

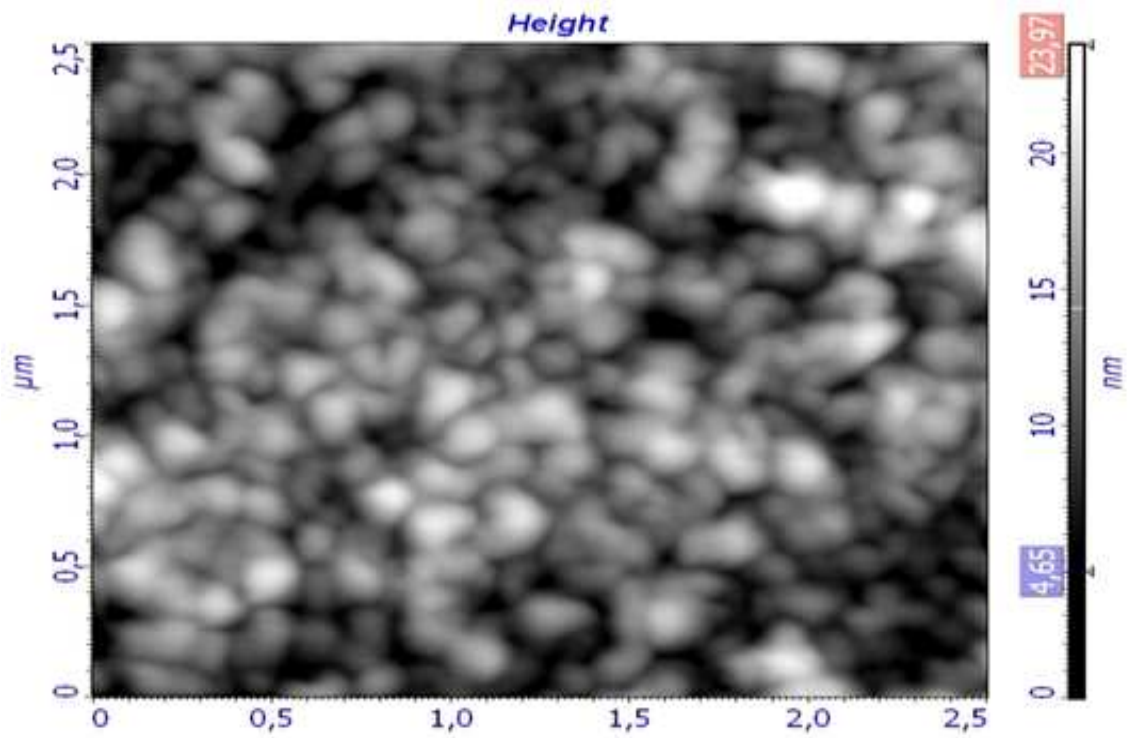
Наличие микросферических и плоских образований различной дисперсности на поверхности конденсированных слоев титана свидетельствует о присутствии капельной фазы в плазменных потоках, эмитируемых с большими скоростями из катодных пятен в направлении к подложкам.

Применение импульсного ВЧ отрицательного потенциала, подаваемого на подложку, $-100 \div -200$ В влияет на морфологию поверхности титанового конденсата и способствует формированию более плотных слоев.

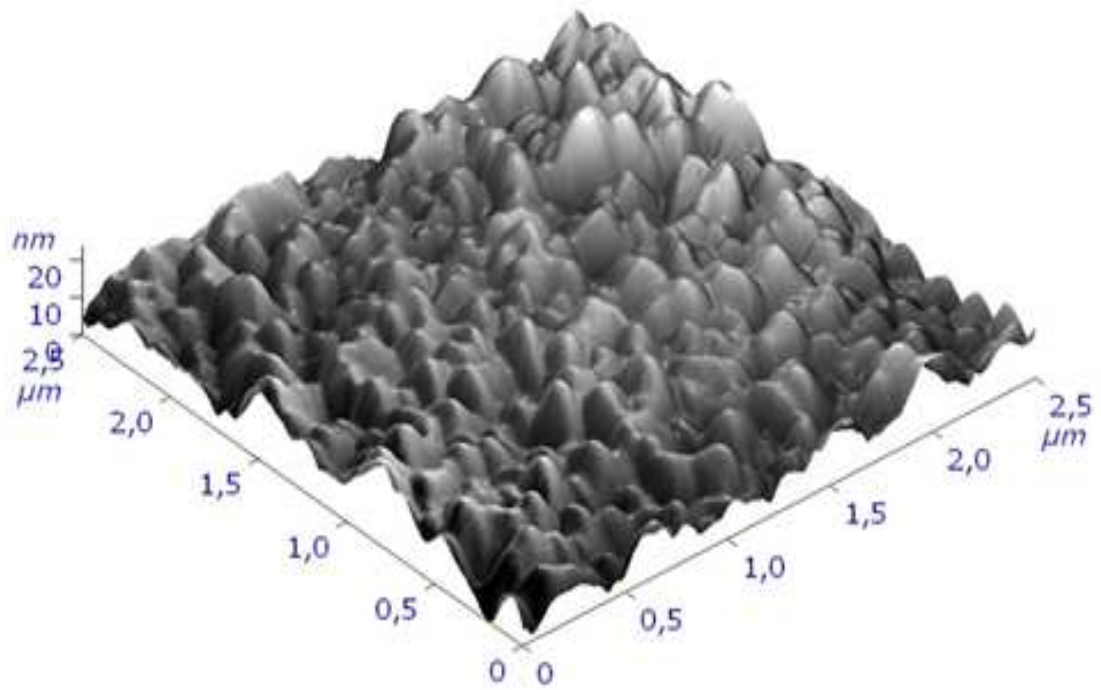
Известно, что эффективность плазмохимических реакций синтеза соединений определяется, в частности, степенью и характером возбуждения молекул, молекулярных ионов, а также кинетической энергией ионов E_i , которая изменяется в зависимости от $U_{см}$.

Эти факторы способствуют диссоциации молекул активного газа в зоне конденсации и последующим реакциям синтеза соединений атомов металла и неметалла.

Повышение энергии ионов и быстрых атомов, за счет ВЧ импульсной технологии приводит к увеличению поверхностной диффузионной подвижности атомов, обуславливая преимущественный рост кристаллитов в плоскости конденсации, а также к перераспределению компонентов растущего конденсата (внедренные атомы, вакансии, их комплексы, вторые фазы) по глубине радиационного воздействия бомбардирующих частиц, вследствие чего и формируется микрослоистая структура покрытия.



a)



б)

Рис. 3.3. Морфология поверхности покрытия TiN, полученного вакуумно-дуговым методом : а- двумерное изображение полученное с помощью AFM; б – трехмерное изображение полученное с помощью AFM

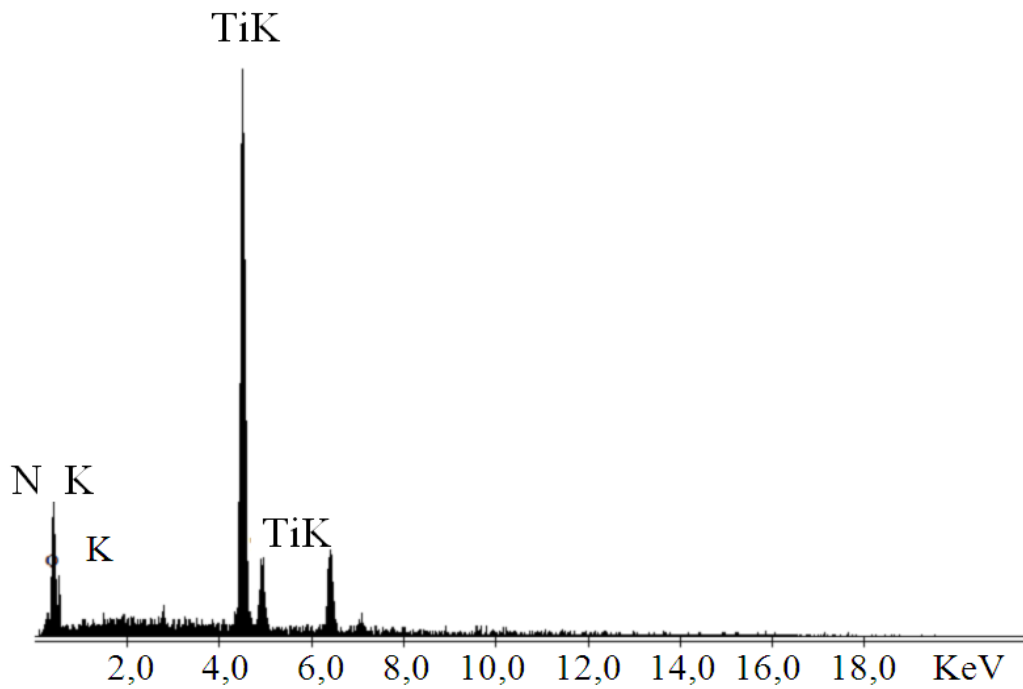


Рис. 3.4. Энергодисперсионный спектр покрытия TiN, полученного при давлении $P = 0,7$ Па; $U_{см} = -200$ В с помощью непрерывного ВЧ осаждения

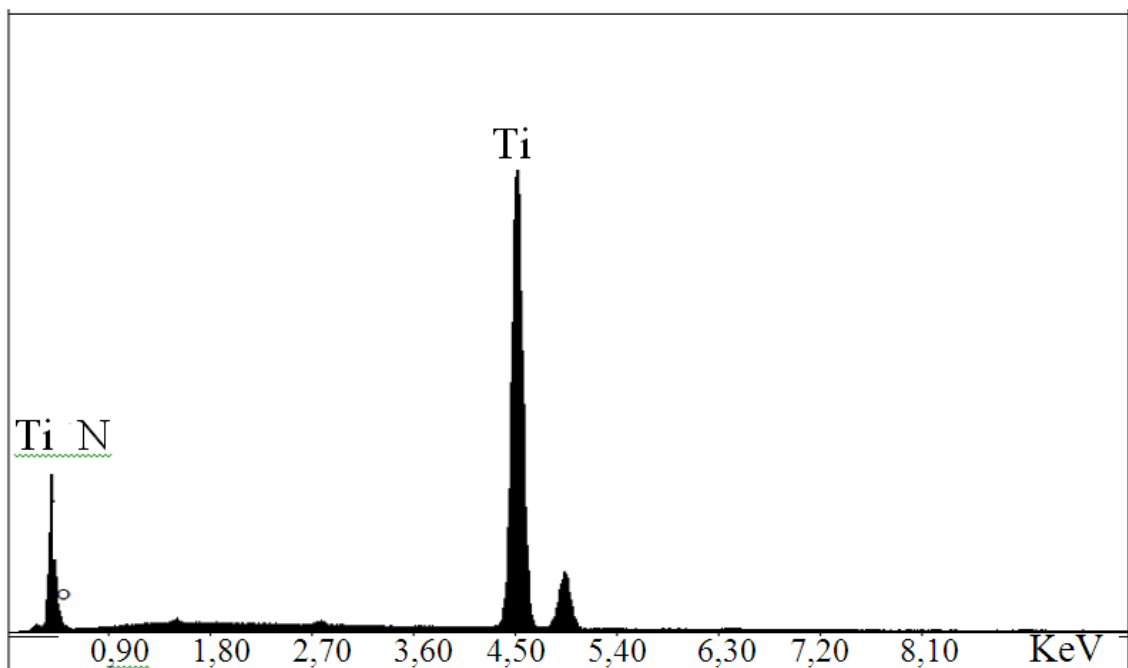


Рис. 3.5. Энергодисперсионный спектр покрытия TiN, полученного при давлении $P = 0,7$ Па; $U_{см} = -200$ В (импульсное ВЧ осаждения)

С помощью метод ERD были проведены исследования влияние парциального давления азота на формирования плёнок TiN, полученных с помощью импульсного ВЧ осаждения. В таблице 3.2 приведены технологические параметры осаждения покрытий TiN.

Для расчета количество азота в покрытии были выбраны следующие параметры осаждения: $P_{N_2} = 2 \times 10^{-2}$ Па, $U_{cm} = 200$ В, $I_d = 90$ А. Полученная плёнка имела следующий состав: Ti – 44,6 %, N – 53,5%, O – 1,3 %, C – 0,6 %.

Из него рассчитывали соотношение N/Ti, которое составило 1/2. Наличие небольшого количества кислорода и углерода относится за счёт остаточного газа вакуумной камеры и связано с системой откачки. На рис.3.6 приведено зависимость влияние давления N_2 на соотношение N/Ti.

Видно, что изменение давления N_2 в интервале $10^{-2} \div 1$ Па не сильно влияет на стехиометрию плёнки, а уменьшение давления в интервале $10^{-2} \div 5 \times 10^{-3}$ Па приводит к уменьшению коэффициента N/Ti от 1,2 до 0,7. Величина тока дугового разряда влияет на шероховатость осаждаемых покрытий.

Повышение тока ведёт к увеличению скорости перемещения катодных пятен на поверхности катода, к росту их размера, числа и повышению температуры катода, что приводит к возрастанию количества микрокапельной фазы в плазменном потоке катодного материала и, как следствие, к увеличению шероховатости наносимых слоёв. Эти зависимости подтверждаются измерениями шероховатости осаждаемых покрытий по центру подложки (рис.3.7 – 3.8).

Повышение тока дуги от 60 до 90 А приводит к увеличению шероховатости покрытия R_a в 1,5раза. Для серии образцов с покрытием на основе Ti, Si и N использовался порошковый материал. Материал представлял собой смесь порошков титана (< 160 мкм) и кремния (< 50 мкм) с содержанием кремния 6 ат. %, спеченный методом СВС в вакууме при температуре 1470 К.

На рис. 3.9 приведена морфология поверхности покрытия на основе Ti, Si и N. Из рисунка следует, что на поверхности присутствуют в большом количестве капли микронных размеров.

Физико-технологические параметры для осаждения покрытий TiN

Образец	Параметры осаждения			
	$P_{(N_2)}$, Па	$U_{(см)}$, В	$I_{(д)}$, А	t, мин
1	2×10^{-2}	225	90	15
2	2×10^{-2}	225	60	15
3	5×10^{-1}	225	90	15
4	8×10^{-2}	50	60	15

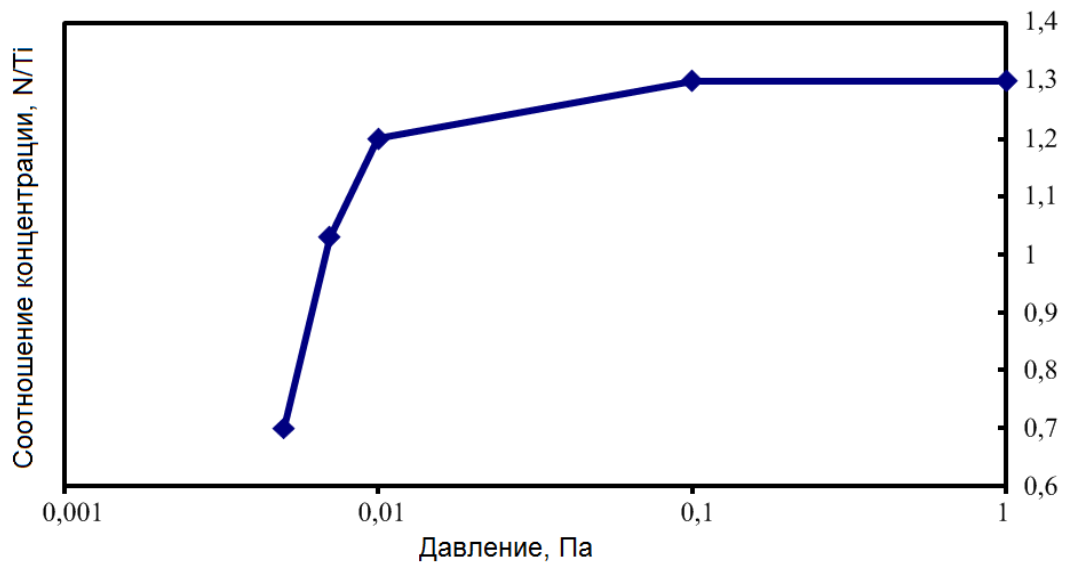


Рис. 3.6. Зависимость изменения соотношения N / Ti от давления N_2

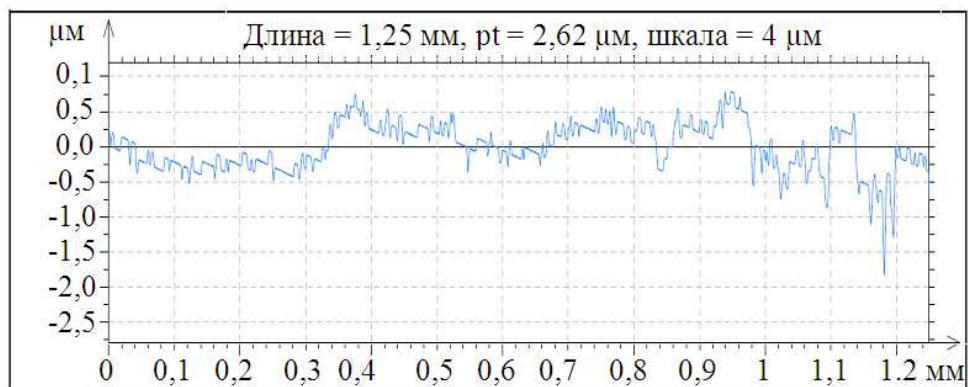


Рис. 3.7. Профилограмма поверхности стального диска с покрытием TiN ($R_a = 0,36$ мкм), полученного при токе дуги $I_d = 60$ А

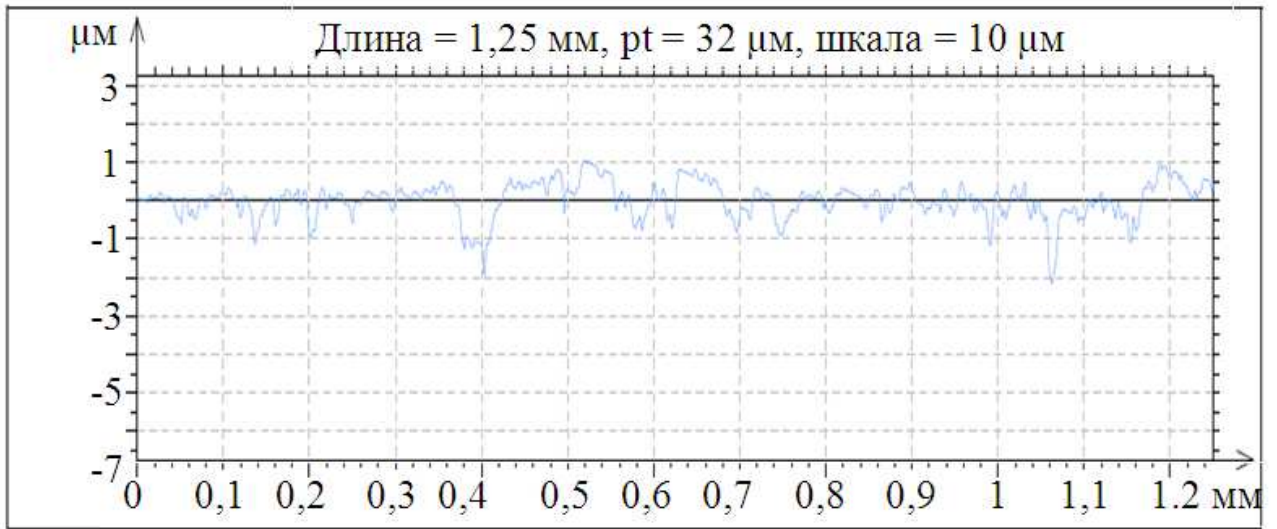


Рис. 3.8. Профилограмма поверхности стального диска с покрытием TiN ($R_a = 0,50$ мкм), полученного при токе дуги $I_d = 90$ А

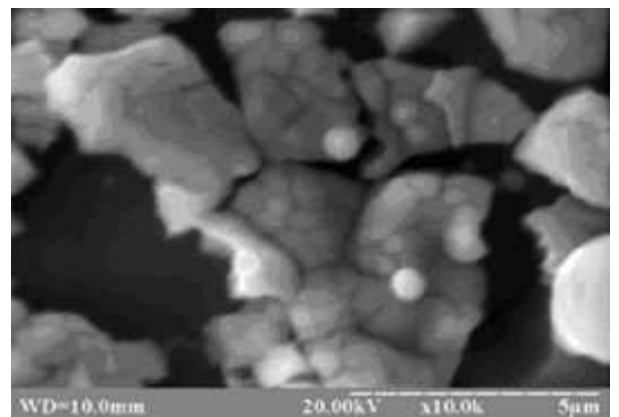
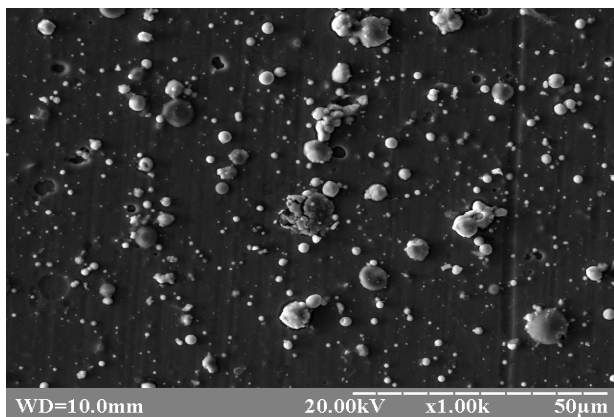


Рис. 3.9. Топография поверхности покрытия на основе Ti, Si и N, полученная методом вакуумно-дугового осаждения $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В, $P = 3 \times 10^{-1}$ Па; а – общий вид; б – увеличенный вид

Но в общем случае наблюдается достаточно ровная поверхность, морфология участков которой исследована с помощью сканирующего туннельного микроскопа.

Элементный состав покрытий, полученных методом вакуумно-дугового осаждения, анализировался энергодисперсионным методом и методом Резерфордовского обратного рассеивания ионов 4He^+ .

Указанные методы в некотором смысле дополняют друг друга. Результаты исследования элементного состава покрытий на основе Ti, Si и N приведены на рис. 3.10. Как видно из микроанализа, проведенного на поверхности покрытия концентрация титана составляет около 74 ат. %, концентрация азота ≈ 21 ат. % при концентрации Si около 2,5 ат. % (рис. 3.10).

С другой стороны анализ, проведенный с помощью Резерфордовского обратного рассеивания ионов He^+ (рис. 3.11) показывает, что состав покрытия несколько отличается от состава полученного предыдущим микроанализом.

Например, концентрация азота в покрытии на всю глубину анализа (около 3 мкм) составляет 30 ат. %, концентрация кремния около 5 ат. %, а титана – 65 ат. %.

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа на дифрактограмме покрытия выявлены достаточно сильные линии нитрида титана (TiN) имеющего кубическую решетку типа NaCl с периодом $a = 0,427$ нм. Кроме того, на дифрактограмме имеется явно выраженное гало, что свидетельствует о возможном образовании в покрытии аморфной (нанокристаллической) фазы Si_3N_4 . По-видимому, в покрытии произошел распад твердого раствора кремния в нитриде титана на нанокристаллическую фазу TiN и аморфную кремний содержащую фазу Si_3N_4 .

Анализ процессов, происходящих в покрытии при использовании импульсного ВЧ напряжения, подаваемого на подложку в процессе его осаждения, указывает на возможность получения сверхтвердых нанокристаллических покрытий при температурах подложки около 370 К.

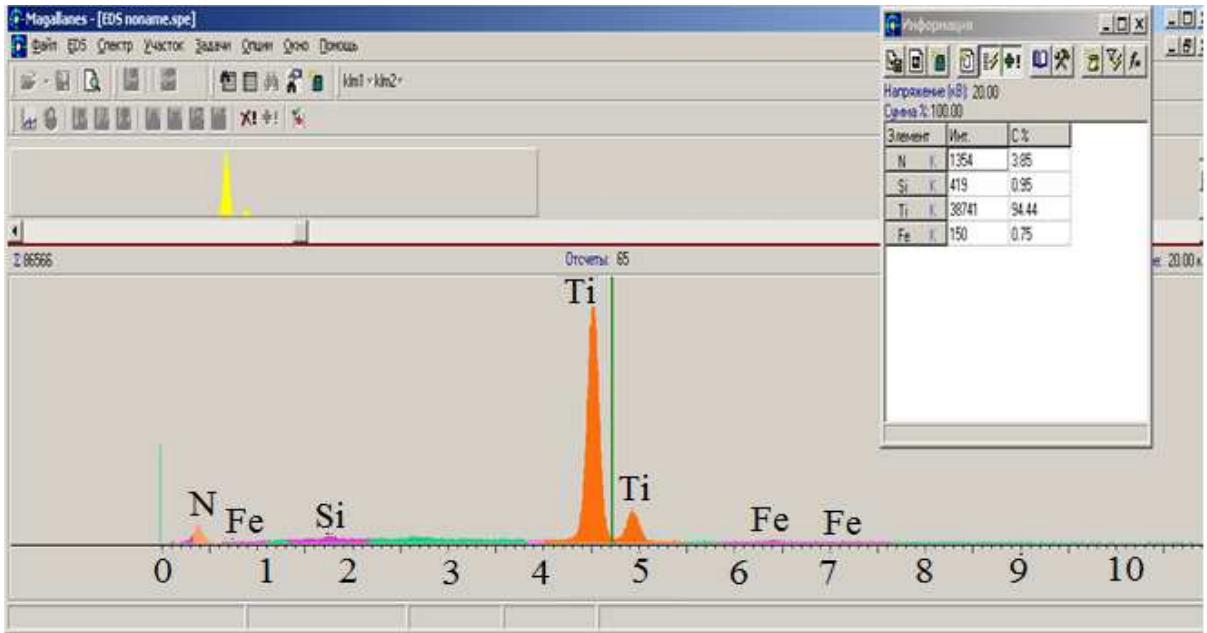


Рис. 3.10. Энергодисперсионный спектр покрытий на основе Ti, Si и N, полученной методом вакуумно-дугового осаждения: $U_{CM}^{BC} = -200$ В, $P = 0,3$ Па

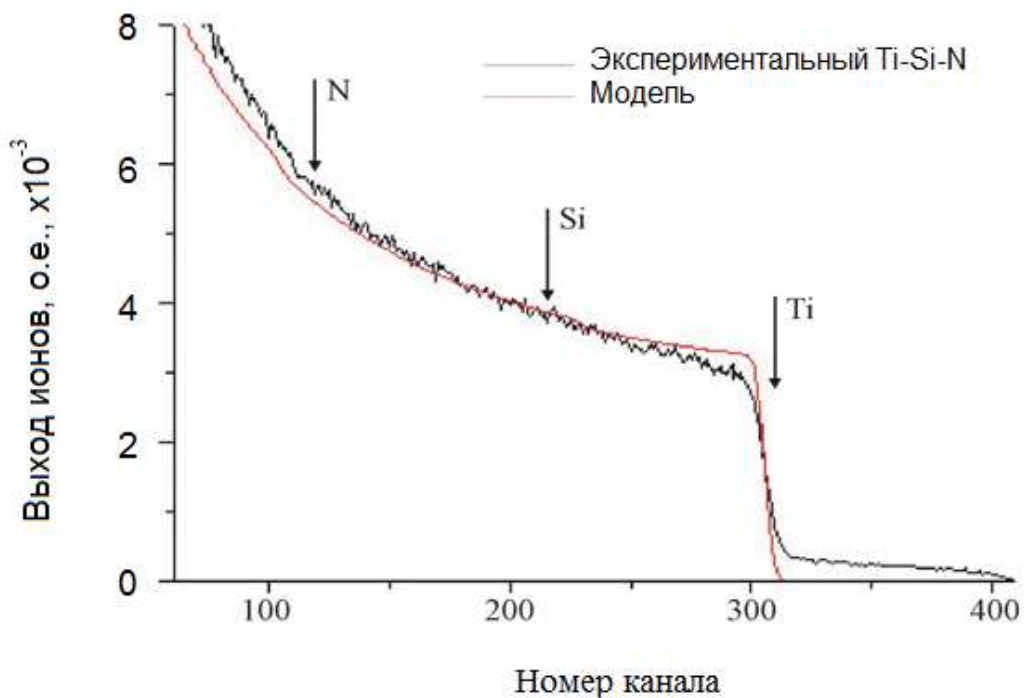


Рис. 3.11. Энергетические спектры обратного Резерфордского рассеивания ионов He^+ , полученные с поверхности образцов с твердым покрытием на основе Ti, Si и N

Таким образом, анализ нанокompозитных покрытий на основе нитрида циркония, нитрида титана, и квазибинарных покрытий на основе Ti, Si и N, содержащих кремний в качестве легирующего элемента полученных методом вакуумно-дугового осаждения с применением импульсной ВЧ стимуляции указывает на соответствие их по составу распыляемым катодам. При этом наблюдается существенное обеднение покрытий по кремнию. Для покрытий Ti - Al - N было выбрано две схемы осаждения. По одной схеме осаждения покрытия формировались из двух катодов, при этом условия нанесения плёнок были следующие: Ti- Al- N – $P_{(N_2)} = 10^{-1}$ Па, $I_{Al} = 50$ А, $I_{Ti} = 90$ А, $U_{см} = -200$ В; где I_{Ti} , I_{Al} это токи Ti, Al катодов, соответственно, а $U_{см}$ постоянный ВЧ потенциал подаваемый на подложку. Толщина покрытия составила ~ 1,0 мкм. В таблице 3.3 приведен элементный состав полученного покрытия.

Покрытия Ti - Al - N получали вакуумно-дуговым методом путем распыления катода следующего состава Ti– 85 вес. % и Al – 15 вес. %. На рис. 3.12 приведены фотографии морфологии поверхности покрытия Ti - Al – N.

Концентрация элементов в покрытии составила: азота составила 43,36 ат. %, алюминия 3,84 ат. %, титана 52,80 ат. % при подачи постоянного ВЧ потенциала, а в случае импульсного ВЧ потенциала изменилась N_2 – 47, 12 ат % ; Al - 0,84 ат. % ; Ti- 51,96 ат.%.

Обеднение количество алюминия в покрытии связано по-видимому с распылением алюминия. На рис. 3.15 представлены спектры обратного рассеяния протонов (а) и ионов (б) гелия на образце TiAlN. Средняя концентрация этих элементов в покрытии - подложка приведена в табл. 3.4.

Морфология поверхности покрытий приведена на рис. 3.13.

Из результатов анализа см. рис. 3.15. в покрытии присутствуют такие элементы, как N, C, O, Ti, Al и в небольших Fe. Видно, что пик титана немного смещен и образуют «ступеньку» вблизи поверхности покрытия, что также говорит об образовании соединения $(Ti_xAl_{1-x})N$ в слое толщиной порядка нескольких десятых микрометра.

Элементный состав исследовали методом EDX (см. рис. 3.14).

Как видно из результатов РОР-анализа, в спектре обнаружена «полочка», свидетельствующая о взаимодействии титана и алюминия, и образовании $Ti_{50}Al_{50}$, если следовать формуле [100], по которой была определена стехиометрия тонкого покрытия.

С помощью выражения (3.1) можно оценить стехиометрию Ti-Al-N покрытия:

$$\frac{N_{Ti}}{N_{Al}} = \frac{H_{Al} \cdot \sigma_{Al}}{H_{Ti} \cdot \sigma_{Ti}} \cong \frac{H_{Ti}}{H_{Al}} \cdot \left(\frac{Z_{Al}}{Z_{Ti}} \right)^2, \quad (3.1)$$

где N_{Ti} и N_{Al} – процентное отношение концентрации Ti и Al;

H_{Ti} и H_{Al} – амплитуда сигнала от Ti и Al, соответственно;

σ_{Ti} и σ_{Al} – сечение рассеяния на атомах Ti и Al, соответственно;

Z_{Ti} и Z_{Al} – атомные номера Ti и Al.

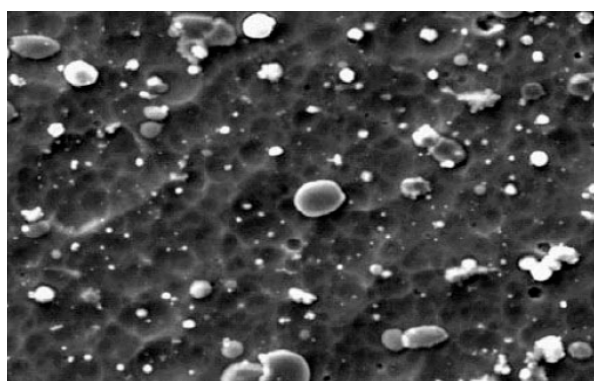
Пренебрегая различием торможения вдоль обратной траектории для частиц, рассеянных на атомах титана и алюминия, можно заменить для двух элементов, равномерно распределенных внутри слоя (или пленки), более точным отношением (3.2):

$$\frac{N_{Ti}}{N_{Al}} \cong \frac{H_{Al} \cdot \Delta E_{Al} \cdot \sigma_{Ti}}{H_{Ti} \cdot \Delta E_{Ti} \cdot \sigma_{Al}} \quad (3.2)$$

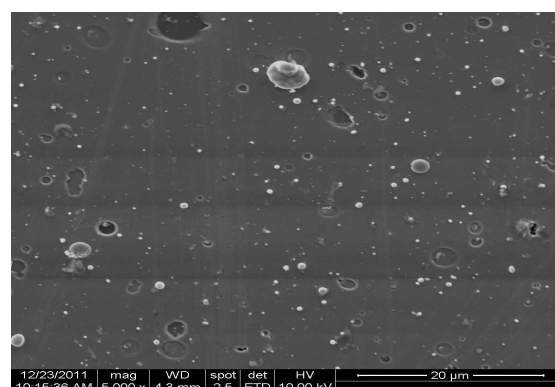
Вблизи поверхности и в покрытии также присутствуют азот и кислород (общая концентрация этих элементов 10 и 12 ат. %), однако кислород находится на поверхности. Из энергетических спектров при этом видно, что наряду с $TiAl$, возможно формирование фаз TiN_2 , TiN – небольшая ступенька в районе кинематической границы N. Часть кислорода провзаимодействовала с алюминием с образованием окисла Al_2O_3 .

Химический состав плёнки Ti - Al- N

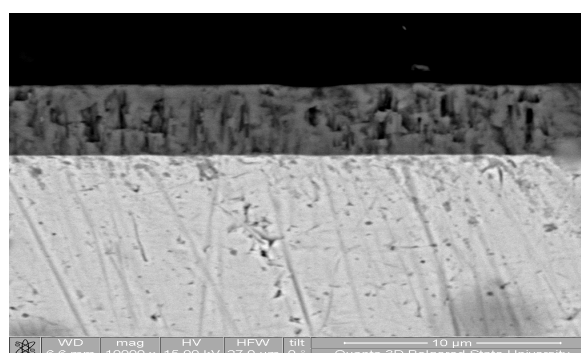
Слой	Концентрация элементов, (ат.%)					
	Ti	Al	C	Fe	N	O
(Ti,Al)N	30.9	14.8	-	2.0	43.6	8.7



а



б



в

Рис. 3.12. Фотографии поверхности покрытия Ti - Al - N: а – топография поверхности сформированная при $P = 0,7$ Па, постоянном ВЧ $U_{cm} = -200$ В; б – топография поверхности сформированная при $P = 0,7$ Па, импульсного ВЧ $U_{cm} = -200$ В; в – поперечное сечение покрытия

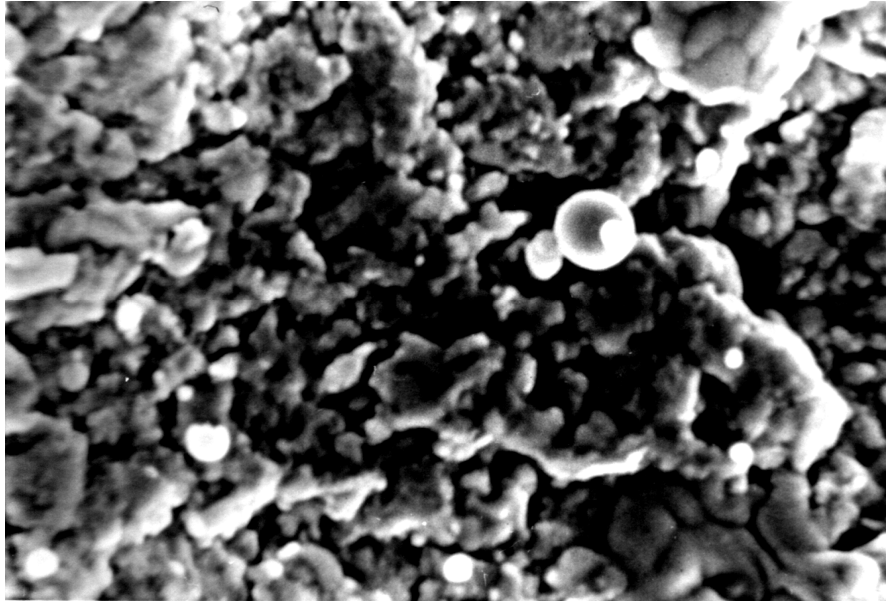


Рис. 3.13. Топография поверхности покрытия Ti - Al-N, полученная распылением двух катодов Ti и Al ($\times 1000$)

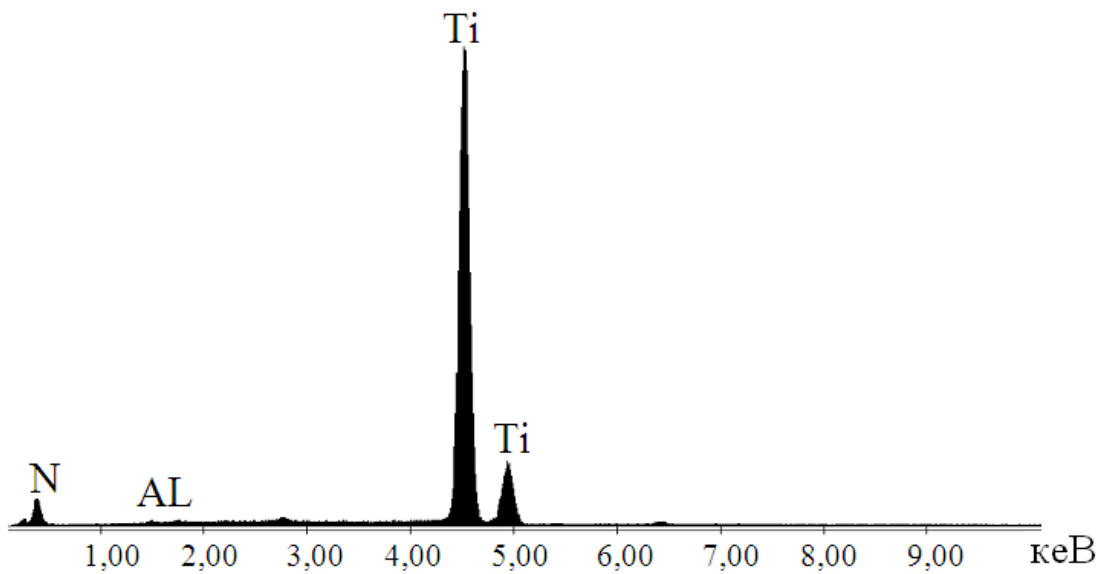
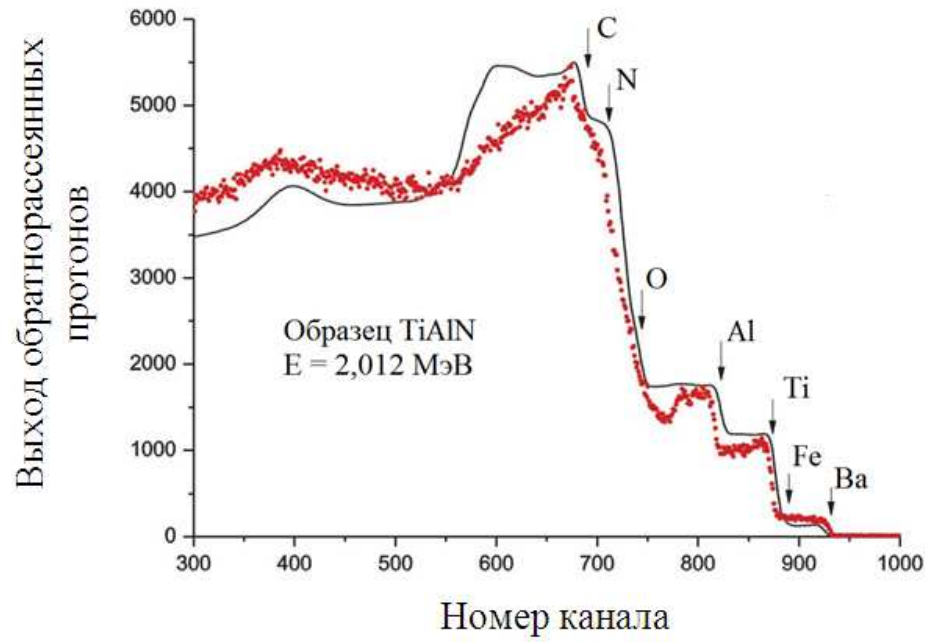


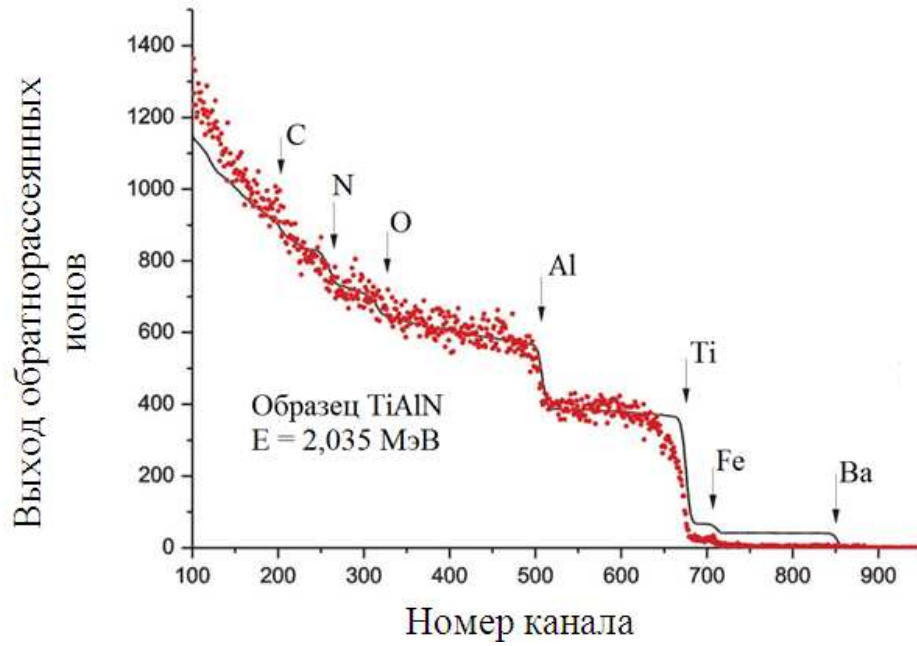
Рис. 3.14. Энергодисперсионный спектр Ti - Al - N, полученных с помощью импульсного ВЧ потенциала при $P = 0,7$ Па, $U_{cm} = - 200$ В

Распределение элементов по глубине покрытия TiAlN

Глубина, нм	Концентрация элементов, ат. %						
	W	Fe	Ti	Al	O	N	C
62,5	0,31	0,94	14,03	23,38	15,07	28,62	17,65
125	0,31	0,96	14,10	23,49	15,34	28,39	17,42
325	0,31	1,10	14,09	23,48	15,30	29,23	16,48
625	0,28	1,03	13,69	22,82	15,27	31,24	15,66
1025	0,27	1,01	13,72	22,86	15,21	32,16	14,77
1525	0,27	0,99	13,67	22,79	16,44	31,31	14,52
2025	0,26	0,96	13,55	22,58	19,30	28,50	14,86
2525	0,27	0,98	13,89	23,14	23,70	23,53	14,49
3525	0,28	1,02	13,71	22,84	24,37	23,69	14,09
12525	0,34	1,32	71,77	24,42	0,00	0,00	2,15



а



б

Рис. 3.15. Энергетические спектры Резерфордского обратного рассеяния от покрытия Ti-Al-N – подложка : а - протонов с энергией 2,012 МэВ; б- ионов He^+ с энергией 2,035 МэВ

3.2. Элементный состав и морфология поверхности нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N [99]

Исследования особенностей формирования структурно-фазового состояния многокомпонентных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N были приготовлены два испаряемых впоследствии катода. Первый катод содержащий формирующие покрытие элементы в следующем составе: Ti – 78 ат. %; Zr – 10 ат. %; Si – 12 ат. % и второй катод в составе – Zr – 65 ат. %; Ti – 25 ат. %; Si – 10 ат. %. Для исследования особенностей формирования структурно-фазового состояния покрытий формировались три серии образцов покрытий и исследовались не меньше пяти образцов из каждой серии.

Первая серия была получена испарением катода с определяющим содержанием циркониевых атомов при следующих параметрах осаждения $U_{CM}^{BЧ} = -100$ В, $P = 0,3$ Па. По данным элементного микроанализа покрытия первой серии в среднем содержат $32 \div 35$ ат. % азота, $2,5 \div 2,7$ ат. % кремния, $4,5 \div 4,8$ ат. % титана и $55 \div 58$ ат. % циркония (рис. 3.16). Таким образом, по сравнению с распыляемой мишенью наибольшее относительное обеднение по пленкообразующим атомам распыляемой мишени присуще атомам кремния.

На рис. 3.17 а, б представлено изображение поверхности покрытия ($P = 0,3$ Па, $U_{CM}^{BЧ} = -100$ В) из которого видно, что в процессе осаждения в покрытии имеются участки с капельной фракцией размером до нескольких микрометров.

Однако никаких трещин не обнаружено, что свидетельствует о хорошем качестве покрытия, полученного при использовании импульсной ВЧ стимуляции осаждения покрытий.

Для образцов первой серии при более высоком отрицательном потенциале смещения $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В относительное обеднение кремниевыми атомами происходит еще более значительно, приводя к среднему составу $2,1 \div 2,3$ ат. % кремния, $4,4 \div 4,7$ ат. % титана, $56 \div 59$ ат. % циркониевых атомов.

Содержание атомов азота при импульсном потенциале смещения $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В несколько повышается, достигая $6,4 \div 7,8$ мас. % (рис. 3.18), что соответствует $5 \div 41$ ат. %.

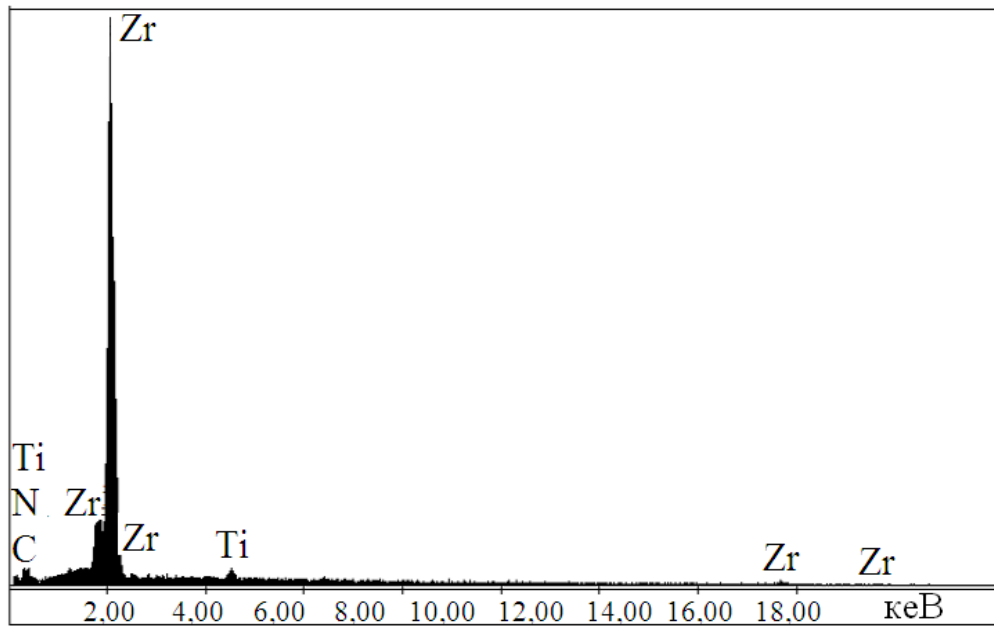


Рис. 3.16. Элементный состав покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, полученный с помощью микроанализа поверхности первой серии образцов, синтезированных при $P = 0,7$ Па, $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В

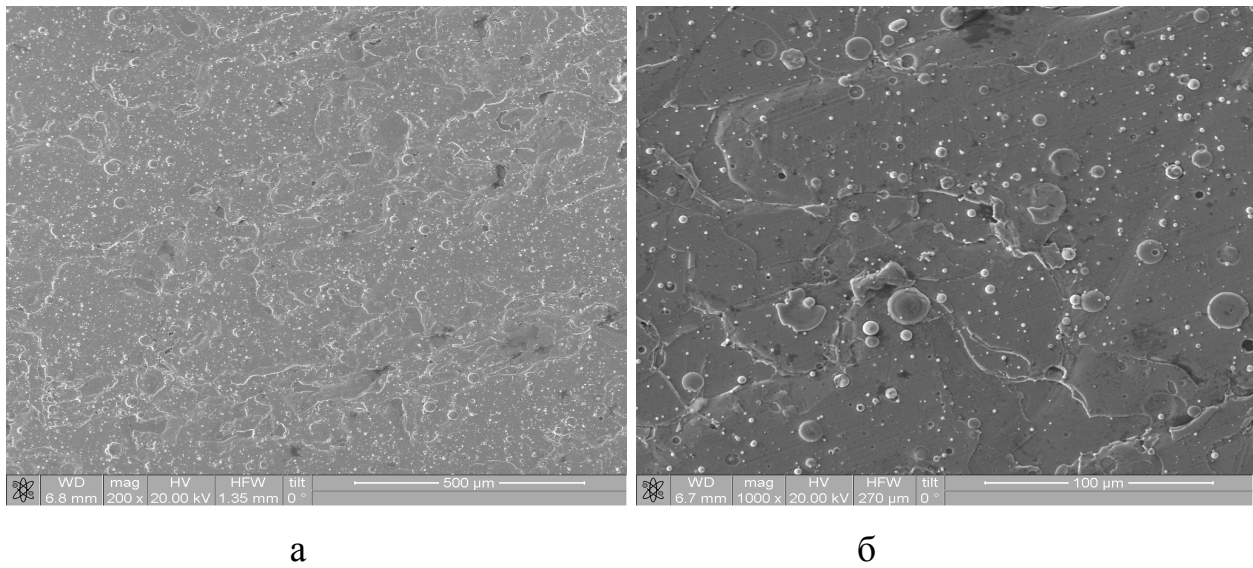


Рис. 3.17. Морфология поверхности образца, полученного при $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В, $P = 0,3$ Па: а – общий вид; б – увеличенный вид

Увеличение парциального давления азота изменяет топографию поверхности (рис. 3.19) и приводит к уменьшению кремниевой составляющей в покрытии.

Более обобщенные данные по площади покрытия дают результаты энергодисперсионного микроанализа, которые приведены на рис.3.20.

Данные энергодисперсионного анализа, приведенные в таблице 3.4, и результирующие средние значения элементного микроанализа покрытия показывают хорошее соответствие состава материала покрытия составу распыленного катода по тяжелым элементам (без учета составляющей атомов азота): 2,1 ÷ 2,7 ат. % кремния, 3,5 ÷ 5,2 ат. % титана и 93,5 ÷ 95 ат. % циркония.

Особенностью второй серии образцов является повышение содержания сильного нитридообразующего элемента – титана (табл. 3.6).

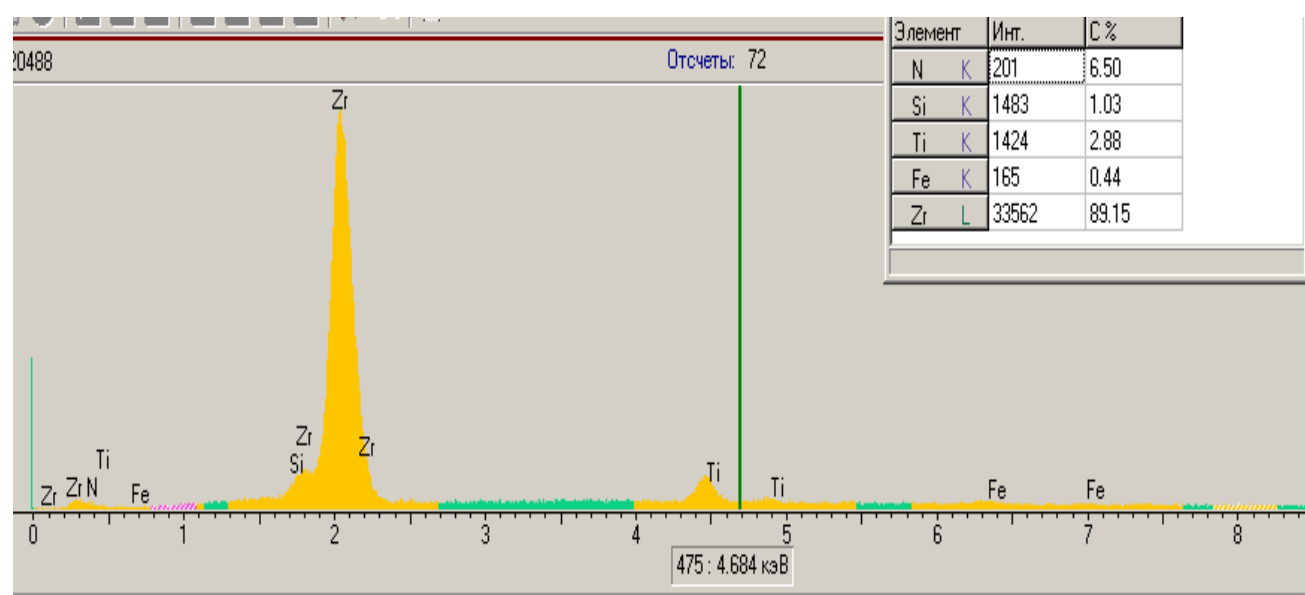


Рис. 3.18. Элементный состав покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, полученный с помощью микроанализа поверхности первой серии образцов, синтезированных при $P = 0,3$ Па, $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В

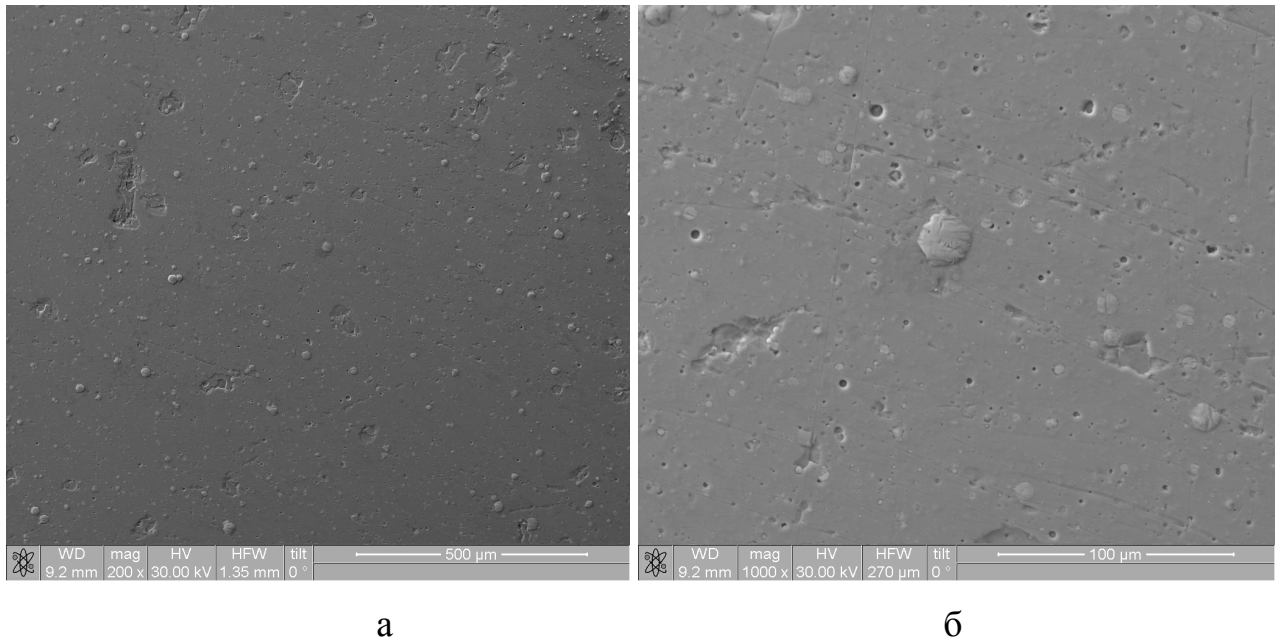


Рис. 3.19. Морфология поверхности образца, полученного при $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В, $P = 0,7$ Па а – общий вид; б – увеличенный вид

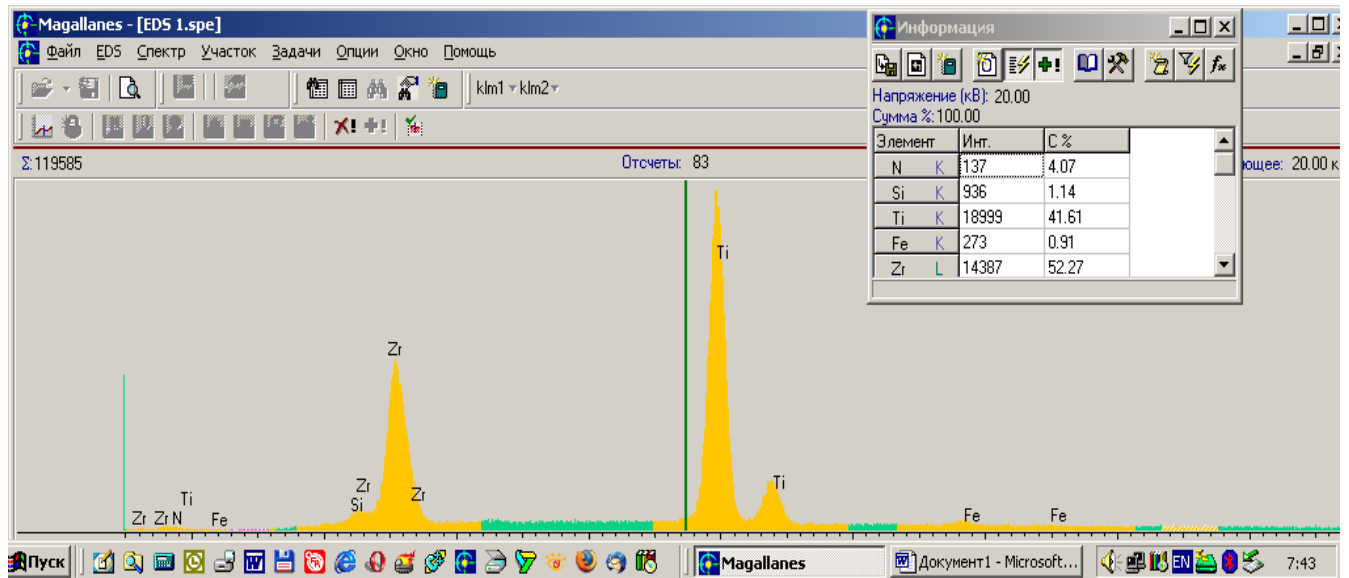


Рис. 3.20. Энергодисперсионный анализ покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, полученных при, $P = 0,7$ Па, $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В

Результаты энергодисперсионного анализа покрытия на основе Zr, Ti, Si и N (первая серия)

Условия формирования покрытий	Состав катода и покрытия, ат. %				
	Zr	Ti	Si	N	Fe
Катод	78,0	12,0	10,0	-	-
$P = 0,3$ Па, $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В	60,5	5,4	4,6	24,8	3,8
$P = 0,3$ Па, $U_{CM}^{BЧ} = -100$ В	61,9	5,3	4,2	24,8	3,8
$P = 0,7$ Па, $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В	62,2	5,1	3,8	25,1	3,8

Таблица 3.6.

Результаты энергодисперсионного анализа покрытия на основе Zr, Ti, Si и N (вторая серия)

Условия формирования покрытий	Состав катода и покрытия, ат. %				
	Zr	Ti	Si	N	Fe
Катод	65,0	25,0	10,0	-	-
$P = 0,3$ Па, $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В	42,7	22,1	2,6	29,0	3,6
$P = 0,3$ Па, $U_{CM}^{BЧ} = -100$ В	40,0	23,3	2,1	31,0	3,6
$P = 0,7$ Па, $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В	41,0	21,6	1,9	32,0	3,5

По данным энергодисперсионного анализа его содержание в осажденных покрытиях также достаточно велико, а влияние потенциала смещения на селективное распыление титановых атомов проявляется в меньшей степени по сравнению с покрытиями, полученными в первой серии (табл. 3.5).

При этом если из полученных массовых процентов оценить концентрацию атомов титана в покрытии, то по сравнению с первой серией содержание в покрытии титановых атомов изменилось от ~ 5 ат. % до ~ 50 ат. % (при условии, что учитываются только металлические атомы в покрытии).

Данные результатов элементного микроанализа покрытия также показывают относительное снижение содержания кремниевых атомов в покрытии при большем $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В по сравнению с $U_{CM}^{BЧ} = -100$ В и увеличение при этом доли атомов азота в покрытии. В среднем для $P = 0,3$ Па и $U_{CM}^{BЧ} = -100$ В в покрытии содержится $35 \div 39$ ат. % азота, $2,2 \div 2,4$ ат. % кремния $29 \div 31$ ат. % титана и $32 \div 34$ ат. % циркония. При увеличении $U_{CM}^{BЧ}$ до -200 В среднее содержание элементов в покрытии меняется следующим образом: $37 \div 41$ ат. % N, $1,9 \div 2,2$ ат. % Si, $27 \div 30$ ат. % Ti, $34 \div 37$ ат. % Zr. Таким образом, увеличение по модулю $U_{CM}^{BЧ}$ от -100 В до -200 В приводит к более эффективному захвату атомов азота в приповерхностной области формируемого покрытия и более интенсивной их ионизации, что стимулирует, при этом, интенсивное протекание химической реакции образования нитрида. При этом в результате баллистического распыления легких атомов кремния и, в значительно меньшей степени – титана, происходит обеднение данными элементами растущего покрытия при увеличении по модулю $U_{CM}^{BЧ}$. Таким образом, используемые режимы получения покрытий приводят к существенному обеднению конденсата относительно легкими элементами катода: кремнием и титаном. Причем, преимущественно обедняется конденсат наиболее легкими атомами кремния. Для образцов второй серии относительное обеднение кремниевыми атомами происходит еще более значительно, приводя к среднему составу $1,5 \div 1,7$ ат. % кремния, $7,5 \div 8,8$ ат. % титана, $89,5 \div 91$ ат. % циркониевых атомов.

Также повышается и среднее значение попадающих из распыляющей атмосферы атомов азота, содержание которых в конденсате становится близким к стехиометрическому XN (где $X = Zr+Si+Ti$) составу.

Это связано, с более эффективным взаимодействием атомов титана с атомами азота, в приповерхностной области, так как происходит увеличение содержания титановых атомов по сравнению с кремниевыми в конденсатах второй серии, осаждаемых при более высоком давлении N_2 атмосферы.

3.3. Фазовый состав нанокompозитных покрытий на основе TiN; Ti-Al-N; Ti-Si-N; Ti-Zr-Si-N

Результаты рентгеноструктурного анализа покрытий на основе нитрида титана приведены в таблице 3.7. При указанных выше физико-технологических параметрах осаждения (см. табл. 3.1) получены покрытия TiN с нанокристаллической структурой.

Режим осаждения с импульсной ВЧ стимуляцией обеспечивает более мелкокристаллическую структуру, средний размер нанокристаллитов около (9÷10) нм (см. табл.3.7.).

Соединения, сформированные на поверхности покрытия TiN (до максимальной глубины 10 нм) определяли методом РФЭС [101].

Условия нанесения для исследуемых плёнок в таблице 3.1. На рис.3.21 приведен спектр РФЭС для пиков Ti 2p, N 1s и O 1s.

Для интерпретации спектральных данных РФЭС использовалась аппроксимация фотоэлектронных и оже-линий функциями Гаусса-Лорентца. Определялась ширина пиков, интенсивность и интегральная интенсивность.

Из спектрального анализа (см. табл. 3.7) видно, что покрытия, состоящие из основного компонента TiN были квазистехиометрическими (N/Ti Ti_2O_3 и $Ti-NO$) и относительная концентрация в них зависела от параметров нанесения. Для двойных композитов типа Ti-N и Ti-C картины рентгеновской дифракции δ -TiN и TiC, соответственно.

Однако при низком давлении реакционного газа, также были обнаружены небольшие дифракционные пики металла, например, Ti (110) пик.

Анализ 1s линии углерода всех образцов показал, что со стояния с энергией связи в пределах 284,7 эВ образованы различными связями поверхностными углеродными загрязнениями образцов C–O, C–O–C (286,2 эВ). Во всех исследуемых образцах 1s состояние азота с энергией связи 399,0 ÷ 400,6 эВ можно отнести к адсорбированному атомарному азоту (398,3 ÷ 399,4 эВ), либо адсорбированной молекуле NO (400,0 ÷ 401,6 эВ) [102].

1 s линия кислорода имеет три компоненты с энергиями связи в пределах 531,6 ÷ 535,4 эВ которые могут относиться к O⁻ и OH⁻ (531,7 эВ [103]), а также к адсорбированной воде (533,3 эВ [102]).

Анализ полученных дифрактограмм покрытий Ti-Al-N, полученных путем распыления цельнолитого катода (параметры осаждения приведены в табл. 3.8 установил, что покрытия состоят из основной фазы Ti_{1-x}Al_xN с кубической решеткой B1 типа NaCl (см. рис. 3.22).

В случае покрытий, которые были получены из двух источников (катодов) их стехиометрия наблюдается при соотношении N/Ti + Al - 0,9. Известно, что соотношение Ti/Al имеет огромное влияние на физико-механические свойства плёнки [104-105], Проведенные эксперименты показали, что данное соотношение Ti/Al можно контролировать путём изменения значениями тока дуги соответствующих катодов. Путем увеличения I_{Ti} от 50 до 90 А можно увеличит соотношения Ti/Al от 0.74 до 2.09 (I_{Al} поддерживался постоянным на уровне 50 А).

Две дифракционные картины для покрытий (Ti,Al)N, с разными соотношениями Ti/Al, показаны на рис. 3.23. Интенсивность линии (111) (Ti,Al)N увеличивается с увеличением тока Ti - катода.

Также наблюдаются дифракционные пики для Al, которые показывают, что некоторые атомы алюминия не вступили в реакцию с азотом.

Значения экспериментальных параметров покрытий TiN

Параметр	Вакуумно-дуговое осаждение	Импульсная ВЧ технология
Параметр кристаллической решетки, Å	4.2603±0,0141	4,2599±0,0173
Δa/a, %	0,38	0,24
Размер областей когерентного рассеяния, нм	10,5÷12	9÷10

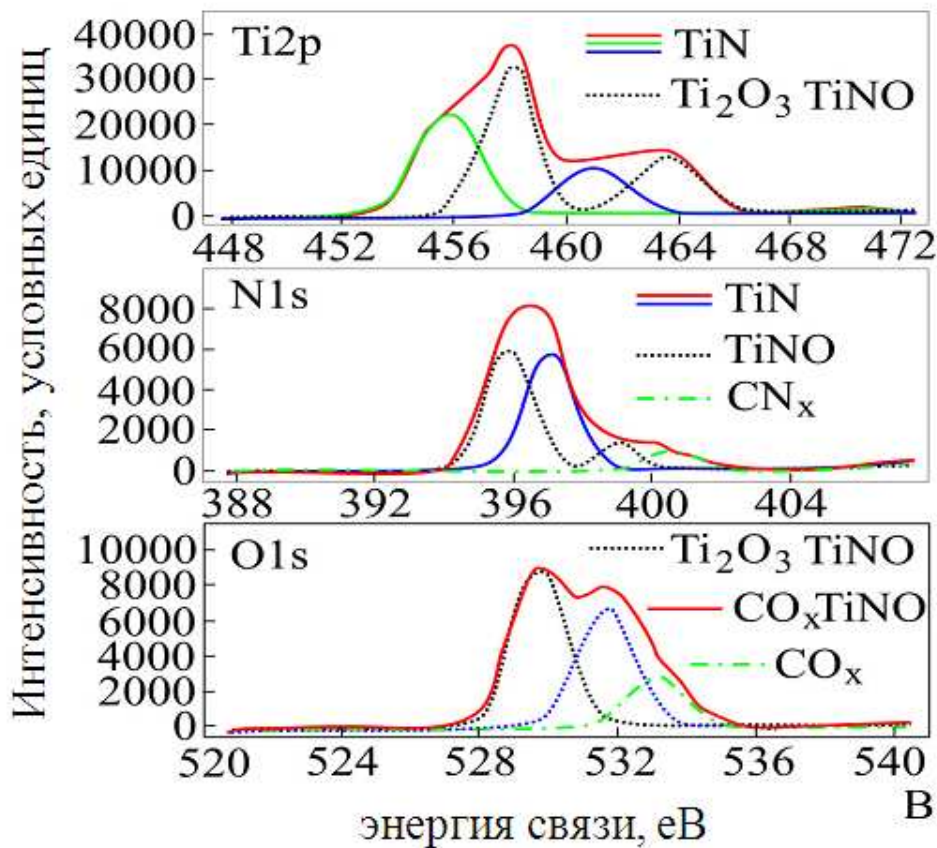


Рис. 3.21. РФЭС спектры снятые с поверхности покрытия TiN

Энергии e (в эВ), XPS пики и атомная концентрация соответствующих фаз

Образец	C		Ti		N			O	
	C-C	C-(O, N)связь	TiN	Ti ₂ O ₃ Ti-NO	Ti-NO	TiN	C-N связь	Ti ₂ O ₃ TiON	C-O Связь
1	284.8 45.0%	286.2, 288.4 10.7%	455.8 4.9%	458.1 5.9%	395.8 4.5%	397.0 4.4%	399.0, 400.6 1.6%	529.7 10.9%	531.7, 533.1 12.0%
2	284.8 37.9%	286.2, 288.4 10.5%	456.1 6.4%	458.2 7.2%	396.0 6.1%	397.2 5.7%	399.1, 400.8 1.9%	529.9 12.5%	531.7, 533.3 11.8%
3	284.7 33.5%	286.2, 288.3 8.8%	455.9 6.2%	458.1 9.5%	395.9 7.0%	397.2 6.1%	399.0, 400.8 2.0%	529.9 14.6%	531.6, 533.1, 535.4 12.3%
4	284.7 37.9%	286.3, 288.4 9.2%	455.6 6.4%	458.0 8.6%	396.0 4.6%	397.1 8.6%	398.9, 400.5 2.5%	529.8 11.9%	531.7, 533.3 10.4%

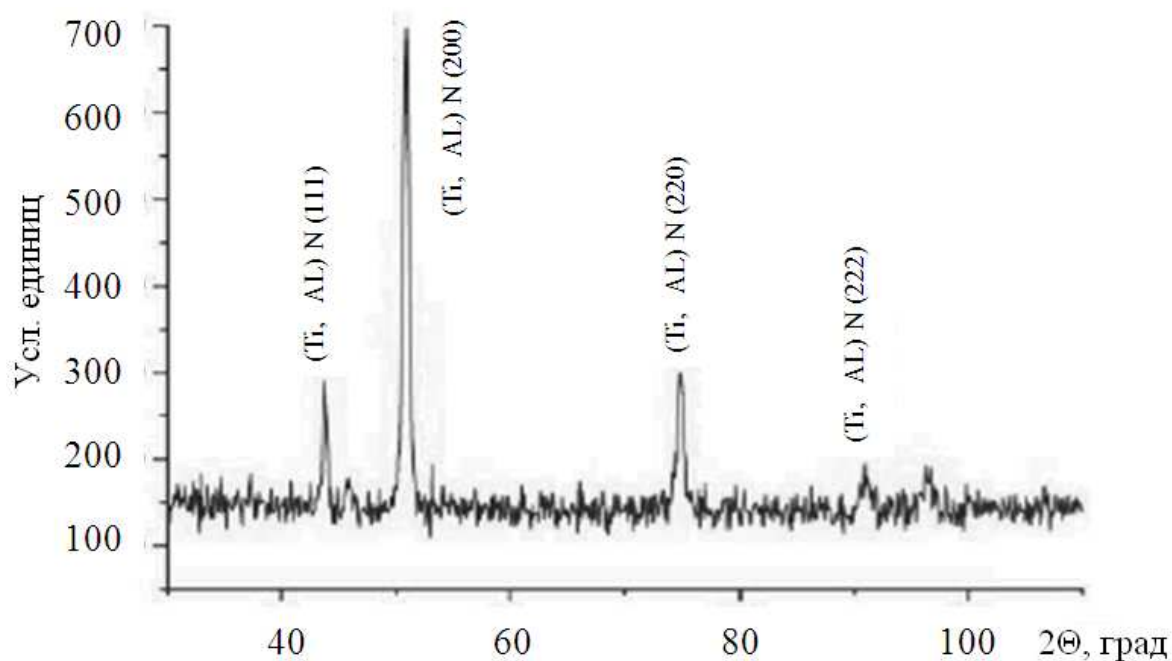


Рис. 3.22. Участок рентгенограммы снятый с покрытия Ti-Al-N

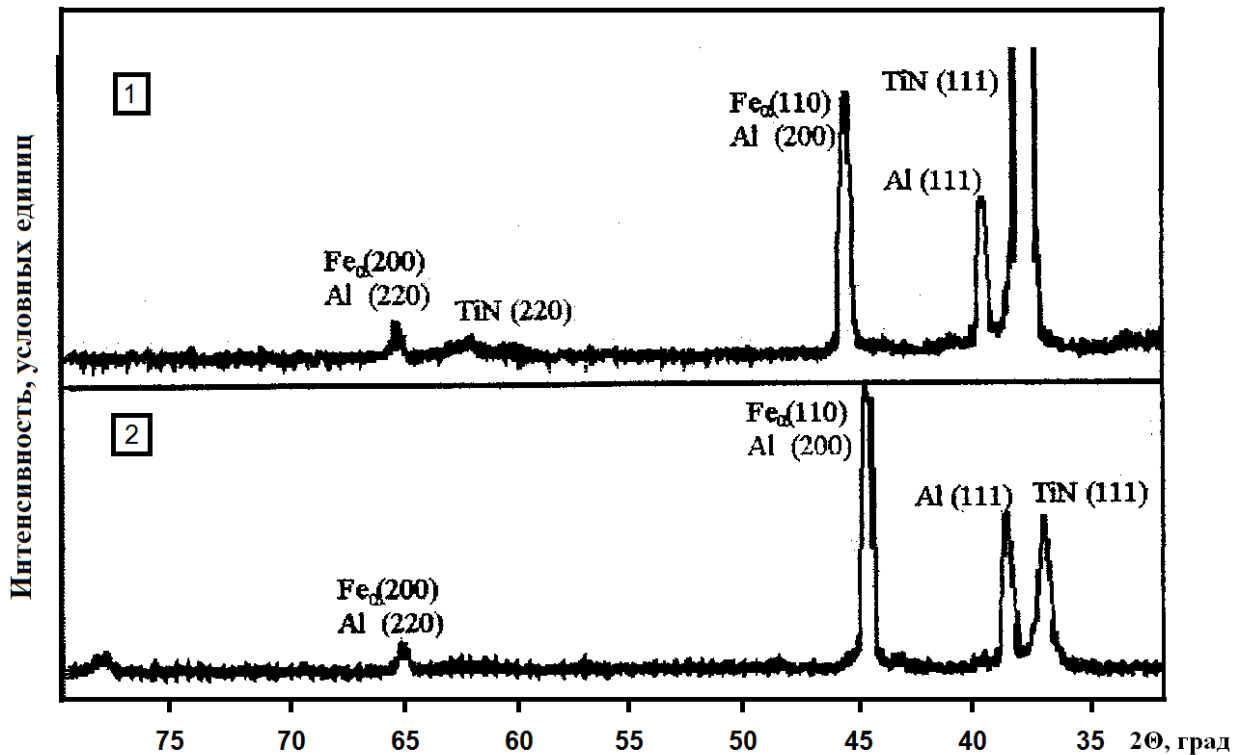


Рис. 3.23. Участки рентгенограмм покрытий Ti-Al-N: 1 – $I_{Ti} = 90$ А, $I_{Al} = 50$; 2 – $I_{Ti} = 50$ А, $I_{Al} = 50$ А

Однако, полученные из двух испаряемых материалов титана и алюминия не приводит к существенному изменению топографии поверхности полученных покрытий, что существенно сказывается на эксплуатационных свойствах изделий с покрытиями Ti-Al-N, поэтому часто применяют цельнолитой материал с соотношением 80 вес. % Ti и 20 вес. % Al.

Для изучения особенностей формирования структурно-фазового состояния покрытий Ti-zr-Si-N формировались две серии образцов покрытий и исследовались не меньше пяти образцов из каждой серии. Изучалось влияние основных физико-технологических параметров на процесс формирования покрытий, а именно потенциала смещения подаваемого на подложку и парциального давления реакционного газа – азота

Повышение модуля потенциала смещения от 100 до 200 В приводит к появлению и усилению текстуры роста с плоскостью {111} параллельной поверхности. Наиболее сильная текстура наблюдается при $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В и давлении 0,3 Па. В случае более высокого давления 0,6 Па при потенциале смещения $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В

происходит формирование второй оси текстуры {220}.

Определенные методом аппроксимации средние размеры кристаллитов твердого раствора (Ti, Zr)N в этой серии образцов изменялись от 38 нм для $U_{CM}^{BЧ} = -100$ В, $P = 0,3$ Па и 55 нм для $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В, $P = 0,7$ Па до 75 нм для $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В, $P = 0,3$ Па. Таким образом, понижение давления реакционного газа при постоянном потенциале смещения существенно стимулирует увеличение характерных размеров кристаллитов в твердом растворе.

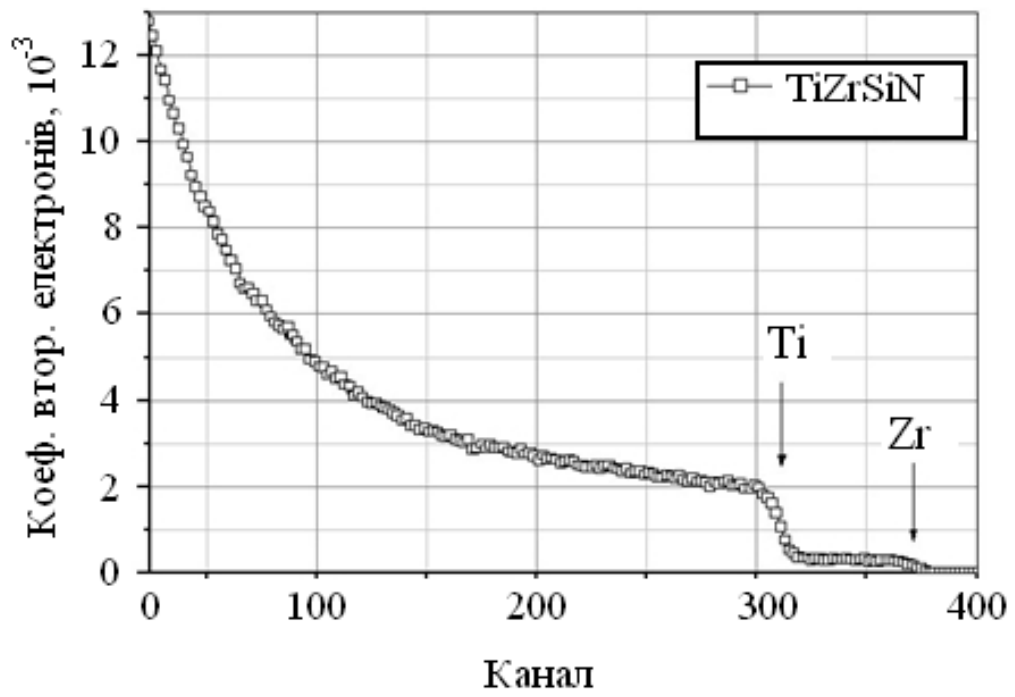
Размер кристаллитов изменяется в исследуемом интервале рабочих давлений не значительно и находится в области $60 \div 70$ нм. Величина макродеформации с увеличением давления изменялась от $-2,6\%$ до $-2,3\%$, что соответствует действию макронапряжений сжатия $-8,0 \div -7,0$ ГПа.

Во всем исследованном интервале давлений и потенциалов смещения ($U_{CM}^{BЧ} = -100$ В и $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В), нанесенных на стальную подложку, по рентгенограммам явно определяются дифракционные рефлексы, относящиеся к твердому раствору (Zr, Ti)N на основе ZrN с кубической решеткой типа NaCl. Повышение модуля потенциала смещения от 100 В до 200 В приводит к появлению и усилению текстуры роста с плоскостью {111} параллельной поверхности. Наиболее сильная текстура наблюдается при $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В и давлении азота $P = 0,3$ Па. Исследование смещения (разнонаправленного) дифракционных линий свидетельствует о наличии дефектов упаковки в текстурированных кристаллитах, по-видимому, деформационного типа. Наибольшая концентрация $\approx 3,7\%$ отвечала образцам, которые были получены при наибольшем по модулю потенциале смещения $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В и при наименьшем давлении азота. Как для первой серии образцов, так и для второй серии во всем исследованном интервале давлений и потенциалов смещения ($U_{CM}^{BЧ} = -100$ В и $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В), в нанесенных на стальную подложку покрытиях, по рентгенограммам явно определяются дифракционные рефлексы, относящиеся к твердому раствору (Zr, Ti)N на основе ZrN с кубической решеткой типа NaCl. Появление дефектов при наиболее низких давлениях в процессе формирования покрытий свя-

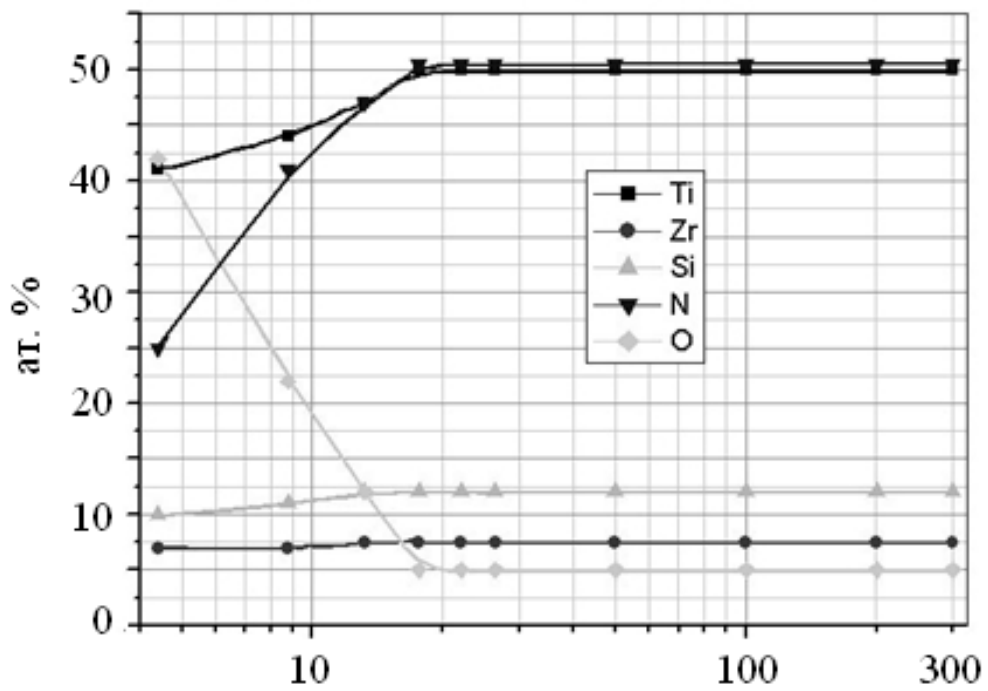
занно, по-видимому, с уменьшением энергии активации процесса их образования при наличии вакансий в неметаллической подрешетке кристаллитов.

В качестве обобщения по наблюдаемому преимущественному росту кристаллитов в конденсате можно отметить, что причина формирования текстуры $\{111\}$ находит следующее объяснение: образование текстуры $\{111\}$ в решетке типа NaCl (металлическая ГЦК решетка и неметаллические атомы в октаэдрических междуузлиях) определяется с одной стороны тем, что такие плоскости в этом типе решетки являются наиболее плотноупакованными (с наибольшей ретикулярной плотностью) монотипными по элементному составу, то есть, состоят только из атомов металла и/или неметалла путем их чередования. Поэтому при достаточно высокой подвижности атомов этого достаточно, чтобы в процессе конденсации происходило расслоение и образование плотноупакованных $\{111\}$ плоскостей на поверхности роста. Такой процесс усиливается с увеличением энергетического фактора при повышении потенциала смещения и невысоком давлении рабочей атмосферы, что позволяет уменьшить потери энергии в межэлектродном промежутке на столкновения. Анализируя полученные в процессе исследования и имеющиеся в литературе экспериментальные результаты можно сказать, что преимущественный рост по изложенному выше механизму характерен для фаз внедрения на основе d -переходных металлов с решеткой типа NaCl в случае сильной ковалентной связи. Это свойственно, например нитридам и карбидам металлов IV группы (Ti, Zr, Hf). Для этих соединений согласно конфигурационной модели вещества СВСК (статистическая вероятность стабильных d -конфигураций) достаточно низкая и составляет $0,4 \div 0,7$.

Результаты элементного состава с помощью РФЭС анализа свидетельствуют о том (рис. 3.24), что даже в наноструктурных покрытиях TiN на поверхности образуется тонкая пленка с участием Ti-N-O или Ti_2O_3 при определенных условиях осаждения.



а)



б)

Рис. 3.24. Результаты анализа образца Ti-Zr-Si-N: а – Спектры POP; б – результаты моделирования послойной концентрации элементов пленки Ti-Zr-Si-N.

Следует отметить, что в металлах с высокой СВСК $0,8 \div 0,95$ таких, как переходные металлы VI группы (W, Mo), значительное ослабление связи металл-неметалл приводит к склонности таких покрытий к нестехиометрии и появлению при этом преимущественного роста с плоскостью (100) параллельной поверхности [106].

В тоже время, проведенные исследования на системах TiN, Ti-C-N, Ti-Al-N, Ti-Zr-Si-N с помощью рентгеноструктурного анализа показали, что добавление элементов в систему TiN приводит к формированию твердых растворов. Изменяя условия осаждения: потенциал на подложке и давление в камере можно регулировать размеры нанозерен, композиции (соотношения). Например, Zr и Ti в наноструктурном покрытии (Ti-Zr-Si)N.

Изменяя условия осаждения при синтезе наноструктурных покрытий из (Ti-Zr-Si-N) см. например, табл. 3.5 и 3.6, мы изменяем стехиометрию состава покрытия, например, от 78.0 до 40 % Zr, Ti от 25 до 3,6 ат.%, в тоже время содержания Si изменялось в интервале от 10 до 1,9 ат.%. Концентрация же азота изменялась при этих условиях незначительно от 24,8 до 32 ат.%.

$$\frac{N_{Ti}}{N_{Zr}} = \frac{H_{Ti}}{H_{Zr}} \frac{\sigma_{Ti}}{\sigma_{Zr}} = \frac{H_{Ti}}{H_{Zr}} \left(\frac{Z_{Ti}}{Z_{Zr}} \right)^2 \quad (3.3)$$

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{H_A \Delta E_A \sigma_A}{H_B \Delta E_B E_B \sigma_A} \quad (3.4)$$

$$\Omega_B^2 = 4\pi Z_1^2 N Z_2 t \quad (3.5)$$

где H_A – интенсивность элемента А;

H_B – интенсивность элемента В;

σ – сечение захвата (определяется из эксперимента).

Как видно из рис. 3.24 а, на спектре четко образуется «выступ», и видны границы Ti, Zr (кинематический фактор). На рис. 3.24 (б) представлены профили элементов в покрытии, полученные из спектров POP. Видно, что кислород находится вблизи поверхности глубиной до 15 нм, а концентрация Ti, N составляет 45 ат.%.

Выводы к Разделу 3

1. Морфология поверхности и поперечная структура исследованных конденсатов имеют общие закономерности независимо от состава испаряемых катодов. Использование импульсной ВЧ стимуляции в методе вакуумно-дугового осаждения приводит к изменению на субструктурном уровне формируемых кристаллитов.

2. Исследованы особенности структурно-фазового состояния многоэлементных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, полученных методом вакуумно-дугового осаждения. Увеличение модуля потенциала смещения $U_{CM}^{BЧ}$ от 100 В до 200 В приводит к более эффективному захвату атомов азота в приповерхностной области формируемого покрытия, что стимулирует интенсивное протекание химической реакции образования нитрида.

3. Во всем исследованном интервале давлений и потенциалов смещения ($U_{CM}^{BЧ} = -100$ В и $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В), по рентгенограммам в покрытиях микронной толщины выявляются кристаллиты (Zr, Ti)N твердого раствора на основе ZrN с кубической решеткой типа NaCl.

4. Установлено, что изменением элементного состава исходного распыляемого катода и условий осаждения можно регулировать состав рассматриваемых покрытий, размеры кристаллитов ZrN и TiN и толщину получаемых покрытий.

5. Показано, что повышению размеров кристаллитов в направлении падения пленкообразующих частиц (перпендикулярно плоскости роста) способствует повышение модуля потенциала смещения $U_{CM}^{BЧ}$ от 100 В до 200 В. Такое увеличение размеров коррелирует с появлением текстуры роста кристаллитов [111].

6. Конденсационные сжимающие напряжения в пленках твердого раствора (Zr, Ti)N приводят к формированию текстуры (111). Степень текстурированности повышается при увеличении модуля потенциала смещения от $U_{CM}^{BЧ} = -100$ В до $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В. Наивысшее совершенство текстуры получено при невысоком давлении в 0,3 Па.

РАЗДЕЛ 4

МЕХАНИЧЕСКИЕ И АДГЕЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ TiN; Ti-Al-N; Ti-Si-N; Ti-Zr-Si-N

Хорошо известно, что поверхность многих изделий определяет свойства и долговечность, а также усталость многих материалов. Обработка поверхности пучками частиц (электронов, ионов) и плазменными потоками улучшает характеристики данных материалов, за счет формирования поверхностного слоя с высокими физико-механическими свойствами. С другой стороны, осаждение тонких пленок и покрытий на поверхность многих изделий также позволяет значительно изменить характеристики изделий без изменения самого материала. Усложнение конструкций и условий эксплуатации в современном машиностроении обусловило более высокие требования к механическим свойствам материалов. Актуальным является создание с использованием высоких технологий новых материалов, рабочий слой которых может достигать нескольких нанометров. В этом случае речь идет о нанобъемных слоях на поверхности, для которых наиболее точной характеристикой оценки механических свойств является нанотвердость. Как известно, в настоящее время очень широко применяется метод непрерывного индентирования, при этом выделяют три уровня определения твердости:

1 – макроуровень:

$$2 N < P < 30000 N; \quad (4.1)$$

2 – микроуровень:

$$P < 2 N; h > 200 \text{ нм}; \quad (4.2)$$

3 – наноуровень:

$$h < 200 \text{ нм}, \quad (4.3)$$

где P – нагрузка;

h – глубина индентирования;

N – Ньютоны (единицы измерения).

Очевидно, что 1-й уровень соответствует термину макротвердость, 2-й – микротвердость, 3 – нанотвердость.

Комплекс требований к физико-механическим свойствам поверхностных слоев изделий усложняется необходимостью обеспечения высокой твердости одновременно с высокой пластичностью [107]. Использование традиционных покрытий обычно ограничивается тем, что увеличение твердости приводит к снижению пластичности. Решением, приближающим инструментальный материал с покрытием к оптимальному сочетанию свойств, является использование многокомпонентных материалов. Наиболее многообещающими для совершенствования функциональных покрытий являются многокомпонентные покрытия с наноразмерными зёрнами, так как такие покрытия удовлетворяют зачастую противоречивым требованиям (обеспечение низкого трения, высокой твердости и износостойкости, высокой прочности межслойной адгезии, снижения уровня внутренних напряжений и т.д.). Хорошее качество адгезии покрытий (сцепление с основой) – одно из основных требований, предъявляемых к материалам с покрытиями, поскольку оно может выполнить свои функции только тогда, когда оно достаточно долго удерживается на поверхности в процессе эксплуатации. Вместе с тем при одинаковом уровне адгезии с подложкой, механических и других свойств эффективность покрытий может быть разной, поскольку наблюдается сильная зависимость от элементного и фазового состава покрытия, шероховатости, толщины.

Износостойкость также является важным фактором, определяющим длительность работы многих элементов различных машин. Физико-механические свойства покрытий определяются их химическим составом и структурой. Износостойкость также в большей степени зависит от их структуры и свойств отдельных микрообъемов с различными структурными составляющими. Преобладающий тип этих составляющих, их количество и морфология оказывают большое влияние на износостойкость.

4.1. Механические свойства покрытий TiN; Ti-Al-N; Ti-Si-N, полученные ионно-плазменными методами осаждения [99, 124, 130]

Общепринятым способом оценки свойств тонких поверхностных слоев является метод микротвердости.

Однако применение этого метода затруднено при изучении характеристик пленок толщиной менее 1 мкм. Значительное влияние на свойства покрытий оказывает материал подложки и глубина проникновения индентора, которая не должна превышать 10 % от толщины покрытия, что в некоторых случаях затрудняет применение метода микротвердости. Поэтому при тестировании очень тонких поверхностных слоев применяется метод непрерывного наноиндентирования (когда глубина внедрения индентора не превышает 200 нм). Метод наноиндентирования позволяет избежать влияния подложки, так как глубину индентирования можно уменьшать до необходимой величины [107].

Исследование твердости покрытий TiN; TiAlN; Ti-Si-N методом наноиндентирования проводилось при нагрузке 10 мН с глубиной информативного слоя $110 \div 150$ нм, что с одной стороны более чем на порядок превышает поверхностный слой, а с другой – составляет величину, меньшую, чем 0,1 от толщины покрытия, когда влияние подложки можно не учитывать. Разброс данных при измерении, как твердости, так и модуля упругости, не превышал стандартной для однородного покрытия величины в 5%. Место нанесения отпечатка выбиралось с помощью встроенного оптического микроскопа. Перемещение образцов под микроскоп и в дальнейшем под индентор происходило с помощью моторизованного столика, который управляется компьютером. На каждом образце наносилось по 5 отпечатков на расстоянии 30 мкм друг от друга. Точность измерения глубины отпечатка составляла $\pm 0,04$ нм. На рис. 4.1 приведены результаты исследования твердости покрытия TiN ($\delta = 3,5$ мкм) на подложку из стали X18H10T. фотографии отпечатка нанесенного на поверхность покрытия TiN.

Перед началом измерения с помощью компьютерной программы задавали параметры испытаний – нагрузку, скорость нагружения, время выдержки под нагрузкой, скорость разгружения. Верхняя кривая соответствует нагружению и отражает сопротивление материала внедрению индентора, а нижняя описывает возврат деформации после снятия внешней нагрузки и характеризует упругие свойства материала.

После испытаний твердость H находилась по глубине отпечатка под нагрузкой h_c , модуль упругости E – из анализа кривой разгрузки. Измерения твердости покрытия TiN, на микротвердомере (рис.4.2) показали значения твердости 31,56 ГПа.

Результаты исследования твердости поверхностного слоя покрытия, полученного при распылении цельнометаллической мишени Ti содержащей 8 ат. % Si приведены на рис. 4.3.

Твердость покрытия толщиной 3,2 мкм, нанесенного на полированную поверхность образцов стали X18H10T, имеет максимальное значение твердости 38 ГПа, а среднее значение твердости составляет $H_{cp} = 35$ ГПа, модуль упругости $E = 286 \pm 18$ ГПа. Следует отметить повышение индекса вязкопластичности H/E от 0,07 для TiN до 0,12 для системы Ti-Si-N. Видно, что добавка в Ti кремния ведет к повышению твердости за счет уменьшения размеров кристаллов.

Наноматериалы (наноструктурные пленки) с маленькими размерами зерен (кристаллитов) и большим объемом межкристаллических и межфазных границ приводят к более низким значениям модуля упругости E .

Увеличение размера нанозерен в микро и более, и уменьшение относительного числа примесных атомов на границах между зернами и фазами сопровождается наоборот уменьшением E .

Хорошо известно из литературы [3, 6], что межзеренная граница (прослойка) значительно отличается как по структуре, так и своим элементным составом. Кроме того, эта прослойка является одним из стоков для примеси, включая атомы газов (азота, кислорода, углерода).

В то же время, при малом размере нанозерен, в тройных и более стыках этих зерен могут формироваться нанопоры.

В связи с этим, формирование наноструктурного состояния с межкристаллитной прослойкой (границей), которая может из себя представлять не только из двух разных структур, но и двух фаз, поэтому уменьшение модуля упругости E , можно сказать, связано с параметрами и свойствами второй (межзеренной) составляющей.

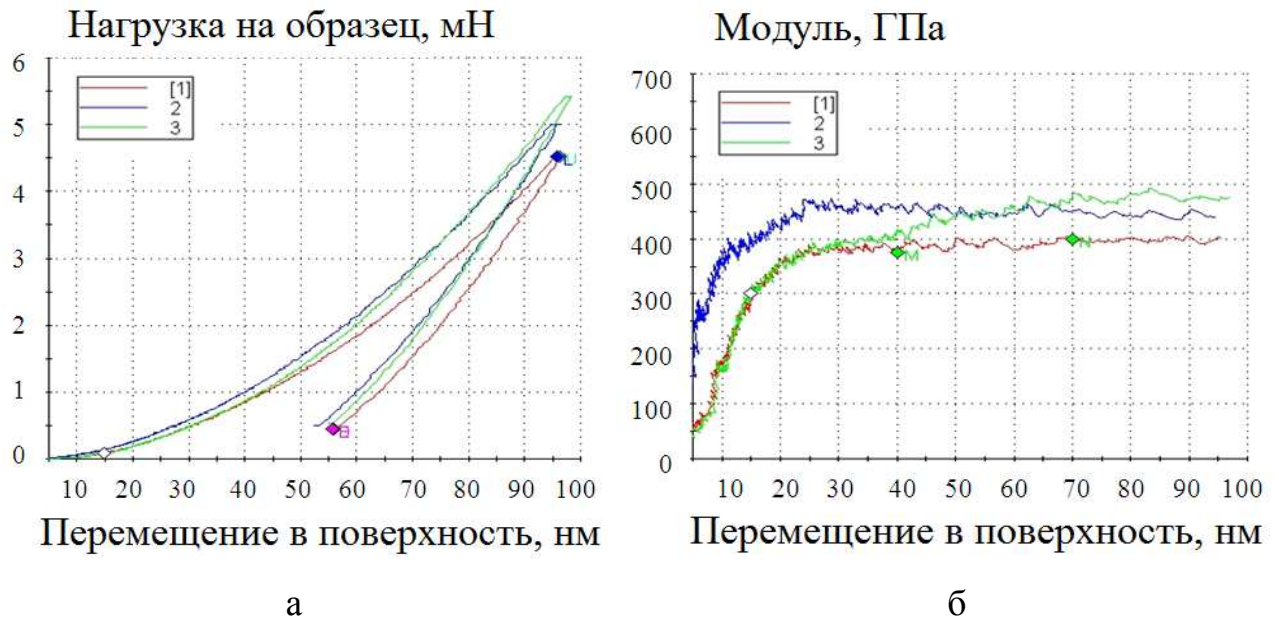


Рис. 4.1. Кривые нагрузки (разгрузки) – перемещения индентора при наноиндентировании покрытий на основе TiN, полученных при $P = 0,7$ Па и $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В: а- твердость; б- модуль упругости

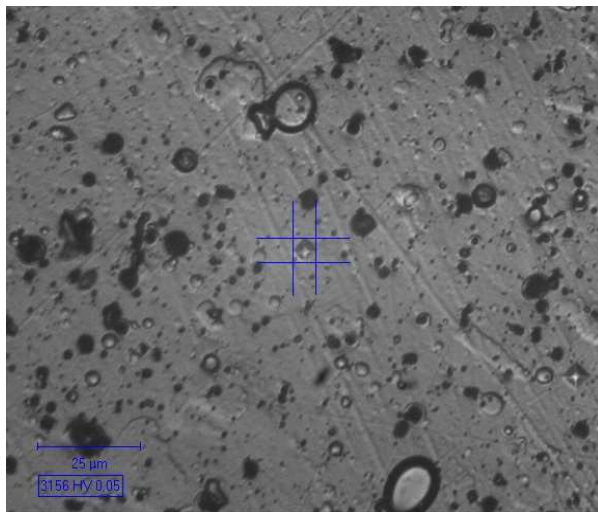


Рис. 4.2. Фотография отпечатка покрытия TiN

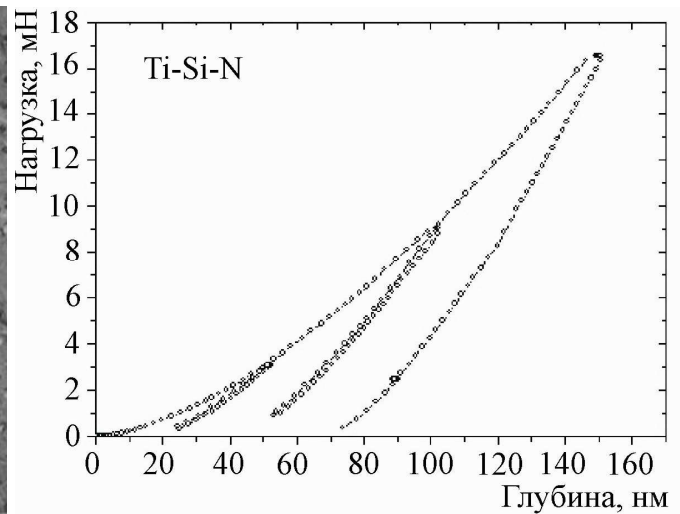


Рис. 4.3. Кривые нагрузки (разгрузки) – покрытия TiN перемещения индентора при наноиндентировании покрытий на основе Ti, Si и N, полученных при $P = 0,7$ Па и $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В

Основным параметром, который характеризует структурное состояние материалов, является критерий вязкопластичности. Согласно литературным данным, критерий вязкопластичности для всех типов, исследуемых в массивном состоянии материалов, не превышает значения 0,04.

Результаты исследований синтезированных покрытий свидетельствуют, что индекс вязкопластичности H/E изменяется от 0,07 до 0,12 для системы (Ti-Si)N.

Полученное нами значение индекса вязкопластичности для системы Ti-Si-N составило 0,12, приближаясь тем самым к максимально возможному значению 0,14 – для аморфного состояния материала. Однако в отличие от аморфных материалов, это соотношение достигается при относительно невысокой твердости (< 20 ГПа), что касается системы Ti-Si-N с содержанием Si – 8 ат. %, высокое соотношение H/E получено при твердости близкой до 43 ГПа, что соответствует порогу сверхтвердости для нанокристаллического состояния этой системы.

Таким образом, используя в качестве легирующего элемента кремний для покрытий на основе нитрида титана, отличающимся электронным состоянием можно повысить твердость.

При этом переход на нанокристаллический уровень, свойственный ионно-плазменным покрытиям, переводит систему в гетероструктурное и гетерофазное состояние и позволяет в значительной мере управлять модулем упругости покрытия.

На рис 4.4 приведены кривые нагрузки (разгрузки) – перемещения индентора при наноиндентировании покрытий на основе Ti, Al и N.

При испытаниях нанокомпозитного покрытия из Ti-Al-N было получено, что модуль упругости имеет значение $E_{cp} \sim 372 \pm 1$ ГПа при среднем значении твердости $H = 35,8 \pm 1,8$ ГПа (табл. 4.1).

Полученные в этих экспериментах значения твердости значительно меньше, чем известные из литературы, где твердость TiAlN достигает $32 \div 36$ ГПа [104].

По-видимому, это уменьшение значений твердости связано с достаточно большим размером нанозерен ($18 \div 24$) и ($35 \div 90$) нм, а также высоким содержанием примесей кислорода и углерода и присутствием никеля. Результаты исследований нанокompозитного покрытия TiAlN свидетельствуют, что значение индекса вязкопластичности H/E составило 0,06, что характеризует состояние материала как мелкокристаллическое, а значение параметра H^3/E^2 лежит в интервале $0,067 \div 0,068$.

По-видимому, изменения механических характеристик связаны с изменением размера зерна и стехиометрией верхнего покрытия, полученного с помощью распыления магнетроном.

Подводя итог данного подраздела, можно сделать вывод, что сочетание высокой твердости и модуля упругости свидетельствует об уникальности полученных нанокompозитных покрытий.

4.2. Механические характеристики покрытий на основе Zr, Ti, Si и N [145]

Несомненно то, что усложнение структуры нитридных покрытий от простых TiN (CrN; ZrN) к более многокомпонентным системам может представлять определенный интерес, как с точки зрения физических процессов, так и с точки зрения изменения характеристик. Последние имеют не только физический интерес, но и представляют практическое (прикладное) значение. С этой точки зрения, подробное исследование полученных наноструктурных покрытий на основе (Zr-Ti-Si-N) или (Ti-Zr-Si-N) позволит получить дополнительную информацию о механических свойствах, что поможет лучше понять физическую картину многих процессов происходящих в наноструктурных покрытиях при механических испытаниях (тестах). В диссертационной работе был проведен цикл исследований механических свойств наноструктурных покрытий для сравнения характеристик на целой серии систем ZrN; Zr-Si-N; Zr-Ti-Si-N и Ti-Zr-Si-N, и выяснение физической картины процессов происходящих в наноструктурных материалах.

Значения твердости и модуля упругости (результаты расчета кривых нагрузки и разгрузки).

Покрытие	E , ГПа	H , ГПа
TiAlN	342 ± 1	$35,0 \pm 1,8$

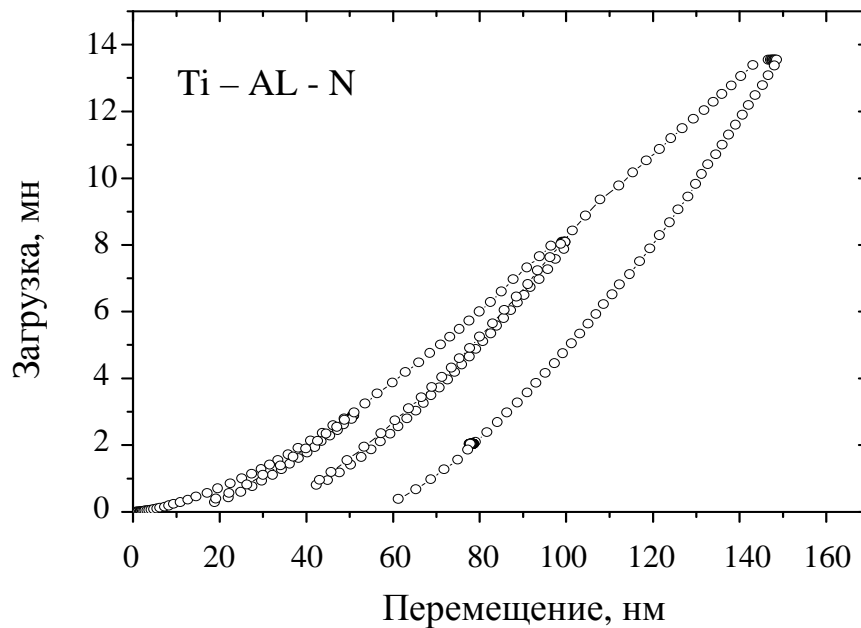


Рис. 4.4. Кривые нагрузки (разгрузки) – перемещения индентора при наноиндентировании покрытий Ti-Al-N, полученных при $P = 0,7$ Па и $U_{CM}^{BC} = -200$ В

Значения твердости и модуля упругости (результаты расчета кривых нагрузки и разгрузки).

Покрытие	E , ГПа	H , ГПа
TiAlN	342 ± 1	$35,0 \pm 1,8$

В наших экспериментах на полученных (исследованных) наноструктурных покрытиях отпечатки (с помощью наноиндентора) наносились на расстояниях более чем 20 мкм друг от друга (в интервале $20 \div 30$ мкм). На каждом образце проводилось не менее пяти измерений. Образцы с покрытиями в этих экспериментах укреплялись на специальном держателе, который расположен в приборе, за (6 ÷ 9) часов до начала экспериментов, чтобы стабилизировать температуру образца и наноиндентора (пирамидки). Из-за высокой чувствительности прибора, которое значительно зависит от погрешности определения температуры. Например, даже изменение погрешности в $0,5^\circ$ может значительно исказить результаты измерений нанотвердости и модуля упругости.

Место, на которое нанесен отпечаток пирамидки мы выбирали с помощью оптического микроскопа встроенного в наноиндентор, а перемещение образцов с покрытиями под микроскопом и под пирамидкой (индентор) проводилось с помощью моторизованного столика, который управлялся с помощью определенной программы компьютером с пульта управления.

С целью выяснения физической картины процессов и исследования влияния элементного и фазового состояния покрытий мы в работе проводили исследования для каждой серии образцов с покрытиями.

Результаты наноиндентирования первой серии образцов с покрытием синтезированного распылением катода (Zr – 78 ат. %, Ti – 12 ат. %, Si – 12 ат. %) привели к средней величине значений твердости 33,6 ГПа (рис. 4.5) при среднем модуле упругости 395 ГПа ($U_{CM}^{BЧ} = -120$ В, $P = 0,5$ Па).

При увеличении модуля потенциала смещения до 200 В, изменяется средняя энергия бомбардирующих растущее покрытие частиц. Результаты измерений твердости и модуля упругости приведены в табл. 4.4 и на рис. 4.6а, б, где цифрами 1, 2 на рисунке обозначены измерения, а ромб показывает среднее значение измерений.

Полученные результаты свидетельствуют о росте твердости до 39,2 ГПа и, в особенности, в увеличении модуля упругости до 556,8 ГПа.

Следует также отметить, что для этой серии образцов характерна наиболее сильная текстура роста (111). При этом по сравнению с меньшим потенциалом смещения наблюдается уменьшение разброса по данным наноиндентирования, что свидетельствует о большей однородности по механическим свойствам покрытия.

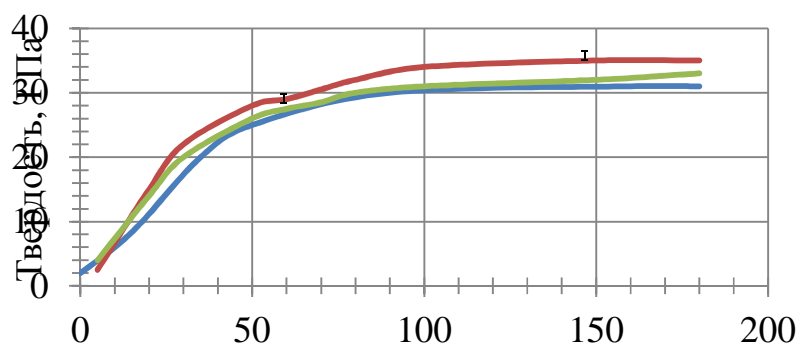
Увеличение давления реактивной (азотной) атмосферы сопровождается уменьшением степени текстурированности покрытия, что сказывается на твердости в виде понижения среднего значения до 36 ГПа (рис. 4.6а) и, в особенности, проявляется в уменьшении модуля упругости до 433 ГПа (табл. 4.5, рис. 4.6б).

В табл. 4.6. приведены результаты механических характеристик покрытий на основе Zr, Ti, Si и N для исследованных серий образцов.

Важное преимущество многокомпонентных нанокompозитных систем заключается в том, что предоставляется возможность получения сверхтвердых материалов с одинаковой твердостью, но с различными значениями модуля упругости Юнга, см. табл. 4.6.

Это свидетельствует о том, что покрытия с одинаковой твердостью отличаются упругой деформацией разрушения (E/H) и сопротивлением пластической деформации (E^3/H^2).

Их упругие характеристики также могут отличаться. Сочетания высокой твердости и упругого восстановления свидетельствует об уникальности нанокompозитных покрытий как новых твердых и в тоже время эластичных.



Глубина, нм

Рис. 4.5. Кривые изменения твердости при наноиндентировании образца первой серии полученного при $U_{CM}^{BЧ} = -120$ В, $P = 0,5$ Па

Таблица 4.3

**Результаты наноиндентирования образцов второй серии,
полученного при $U_{CM}^{BЧ} = -100$ В, $P = 0,3$ Па**

№ измерения	E , ГПа	H , ГПа
1	471,9	42,2
2	326,1	24,9
3	387,2	33,6
Среднее значение	395,4	33,5

Таблица 4.4

**Результаты наноиндентирования образцов второй серии,
полученного при $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В, $P = 0,3$ Па**

№ измерения	E , ГПа	H , ГПа
1	563,4	38,5
2	550,2	39,9
Среднее значение	556,8	39,2

**Результаты наноиндентирования образцов второй серии,
полученных при $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В, $P = 0,7$ Па**

№ измерения	E , ГПа	H , ГПа
1	401,5	33,4
2	482,4	41,6
3	416,9	33,07
Среднее значение	433,6	36,02

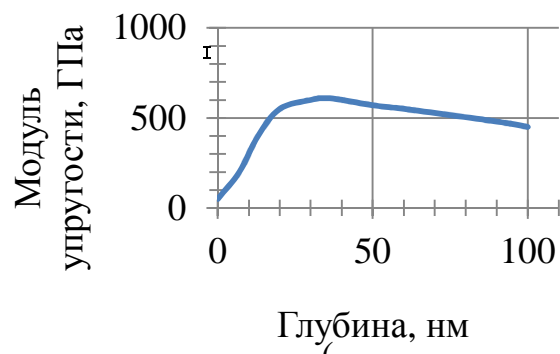
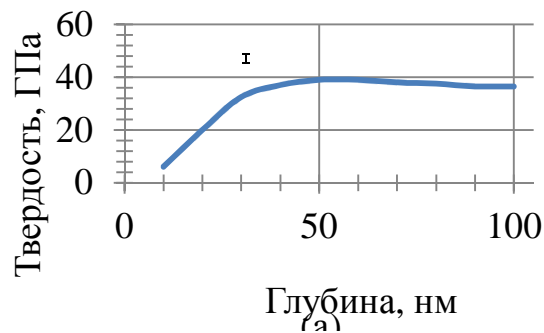


Рис. 4.6. Кривые «нагрузка – перемещение» при наноиндентировании образца второй серии, полученного при $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В, $P = 0,3$ Па а – твердость; б – модуль упругости

Механических характеристик покрытий на основе Zr, Ti, Si и N

Механические характеристики	Первая серия		Вторая серия	
	$U_{CM}^{BЧ} = 100 \text{ В},$ $P = 0,5 \text{ Па}$	$U_{CM}^{BЧ} = 180 \text{ В},$ $P = 0,5 \text{ Па}$	$U_{CM}^{BЧ} = 100 \text{ В},$ $P = 0,5 \text{ Па}$	$U_{CM}^{BЧ} = 180 \text{ В},$ $P = 0,5 \text{ Па}$
$H, \text{ ГПа}$	32,4	33,4	39,1	40,8
$E, \text{ ГПа}$	347	412	503	537

4.3. Адгезионная прочность нанокompозитных покрытий

Для экспериментального исследования динамики микро- и наноструктур в объеме материала образца или в защитном покрытии на его поверхности в настоящее время применяют так называемые прямые методы «in situ» (т.е. непосредственное изучение свойств структуры «на месте»).

Из ряда существующих экспериментальных данных следует, что механические свойства большинства материалов испытывают значительные изменения в субмикронных масштабах, особенно в областях с характерным размером менее 100 нм.

Помимо нанотехнологий и наноструктур существует множество других чрезвычайно распространенных ситуаций, в которых изучение нано- и субмикронного взаимодействия материала поверхности особенно важно: сухое трение шероховатых поверхностей, абразивный и эрозионный износ, контактное взаимодействие со средами. Во всех этих процессах реализуются кратковременные интенсивные микроконтактные взаимодействия, для моделирования которых широко используется динамическое индентирование или склерометрия. Метод склерометрических исследований, заключается в деформировании твердыми индентором поверхности металла с заданной шероховатостью.

Методика склерометрических испытаний [108, 109] основана на непрерывном нагружении материала, его деформировании в упругой и упругопластической

областях до предельного состояния и последующем разрушении путем горизонтального перемещения индентора, предварительно внедренного на определенную глубину.

На рис. 4.7 приведены фотографии царапин покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, синтезированного при $P = 0,7$ Па и $U_{CM}^{BЧ} = -200$ В.

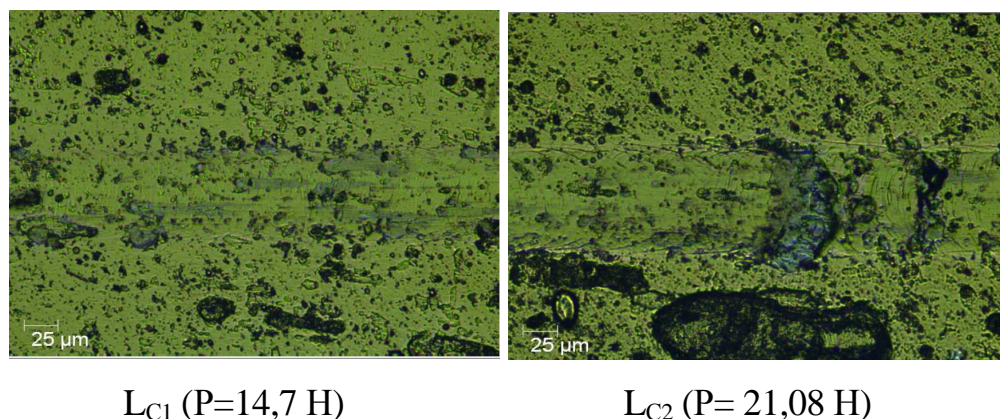


Рис. 4.7. Фотография царапин, полученных с помощью оптического микроскопа, встроенного в прибор скретч-тестер REVETEST (CSM Instruments)

Анализ царапин покрытий на основе Zr, Ti, Si и N свидетельствует, что при нагрузке $P = 21,08$ Н (рис. 4.7(б)) происходит появление трещин и сколов, что подтверждается ростом амплитуды акустической эмиссии и коэффициента трения (рис. 4.8).

Процесс разрушения покрытий при царапании алмазным индентором можно разделить на несколько стадий (см. рис. 4.8). В начале процесса происходит монотонное проникновение индентора в покрытие при этом покрытие оказывает существенное сопротивление проникновению индентора, коэффициент трения (μ) немонотонно увеличивается (за счет шероховатости покрытия), сигнал акустической эмиссии сохраняется практически неизменным. Затем, при увеличении нагрузки, уровень амплитуды A_E начинает изменяться, незначительно изменяется значение коэффициента трения, в тоже время глубина проникновения индентора практически остается неизменной. С увеличением нагрузки происходит незначительное увеличение коэффициента трения, глубина проникновения практически

остаётся без изменений. В дальнейшем, с увеличением нагрузки, наблюдается появление отдельных сколов покрытий, увеличивается коэффициент трения, при этом также увеличивается глубина проникновения индентора (область Д).

В таблице 4.7 приведены результаты адгезионных испытаний образцов покрытия на основе Zr, Ti, Si и N первой и второй серий для сравнения с покрытиями синтезированными на основе TiN.

Наиболее прочным оказалось многокомпонентное покрытие (2 серии) на основе Zr, Ti, Si и N, начало появления трещин было зарегистрировано при нагрузке на индентор 22,9 Н [145].

4.4. Влияние ионно-плазменной обработки на адгезионную прочность покрытий Ti-Zr-Si-N

Изучению влияния ионно-плазменной обработки на адгезионную прочность многокомпонентного покрытия Ti-Zr-Si-N и посвящен этот подраздел. Перед нанесением покрытия подложка обрабатывалась ионно-плазменным методом: 1) тлеющим разрядом; 2) ионной бомбардировкой; 3) импульсным ВЧ разрядом.

Время ионно-плазменной обработки составляло 3,0 мин, толщина покрытия Ti-Zr-Si-N составляла 4,0 мкм. Подложка Ст 3, диаметром 30,0 мм, толщиной 4,0мм. Перед нанесением подложки полировались.

На рис.4.9 – 4.11 приведены фотографии поверхности покрытий с царапинами после склерометрирования.

Сравнительный анализ полученных конденсатов свидетельствует, что покрытия при царапании истираются, но не отслаиваются, то есть разрушаются по когезионному механизму, связанному с пластической деформацией и образованием усталостных трещин в материале покрытия. Согласно работе [110] при тестировании на адгезионную прочность в зависимости от различных значений критических нагрузок происходит одновременно несколько физико-химических процессов при истирании, однако только L_{C3} непосредственно связано с адгезионным разрушением.

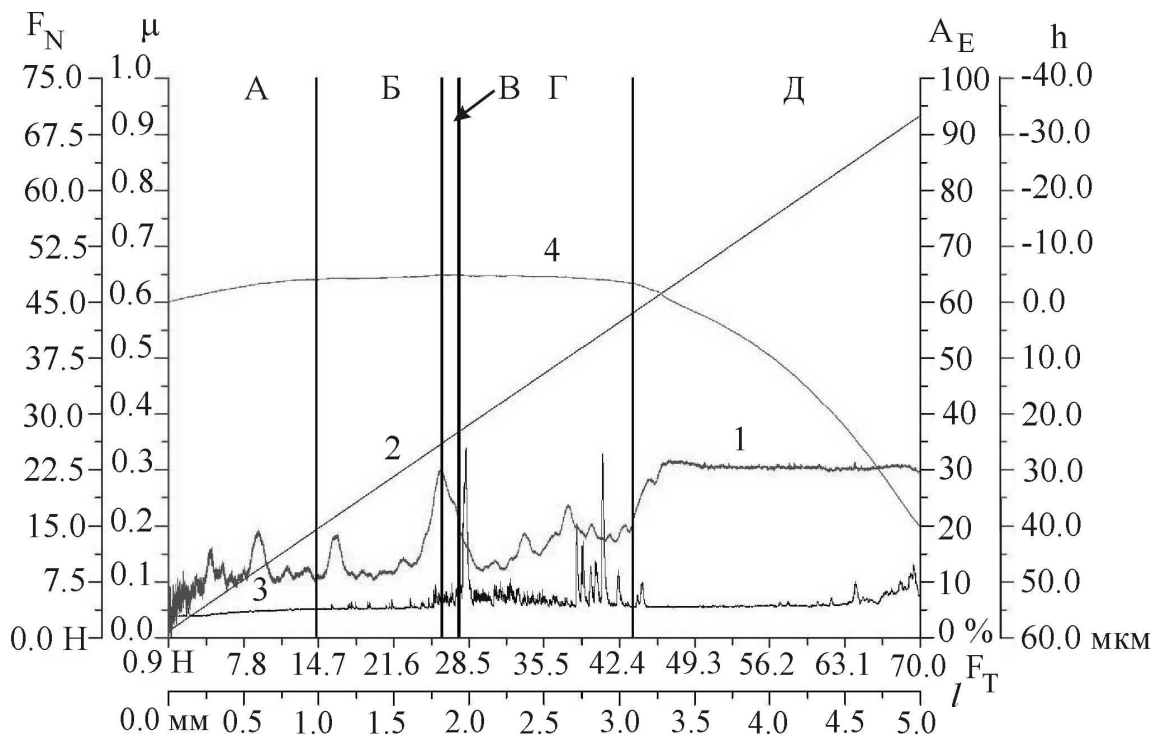


Рис. 4.8. Результаты измерения механических характеристик образца покрытия на основе Zr,Ti,Si и N, синтезированного при $P = 0,7$ Па и $U_{CM}^{BC} = -200$ В: 1 – коэффициент трения (μ); 2 – нормальная нагрузка (F_N); 3 – акустическая эмиссия (A_E); 4 – глубина внедрения ((P_h))

Таблица 4.7

Сравнительные результаты адгезионных испытаний покрытий, нанесенных на подложки из разных материалов

Нагрузка, средняя по двум измерениям, P	1 серия	2 серия	TiN
L_{C1} – след от индентора	14,7	15,85	13,15
L_{C2} – начало появления трещин	21,08	22,9	20,51
L_{C3} – пластическое вдавливание индентора в подложку с отслаиванием покрытия	45,3	45,2	41,5

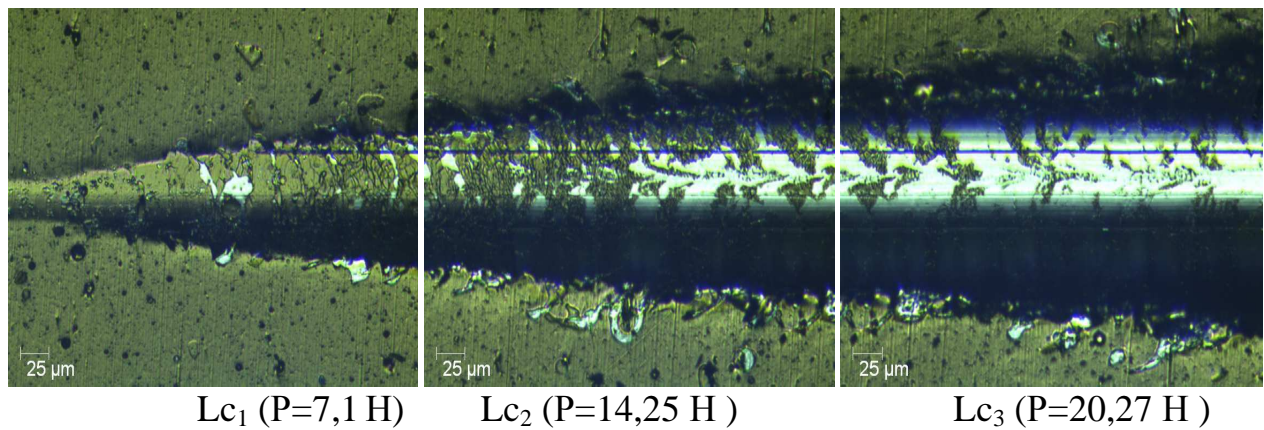


Рис. 4.9. Характерный вид разрушения покрытий Ti-Zr-Si-N, поверхность подложки обработана тлеющим разрядом

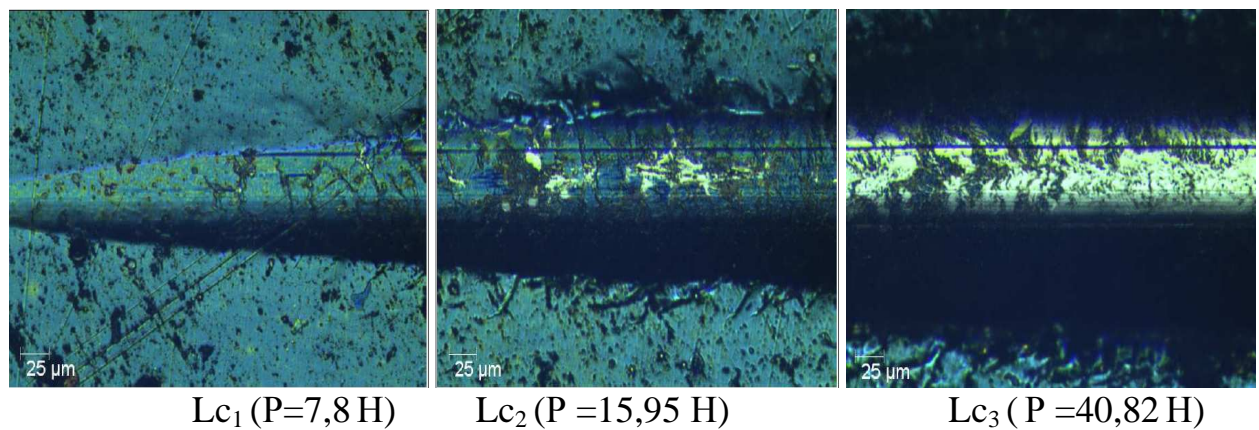


Рис. 4.10. Характерный вид разрушения покрытий Ti-Zr-Si-N, поверхность подложки обработана ионной бомбардировкой

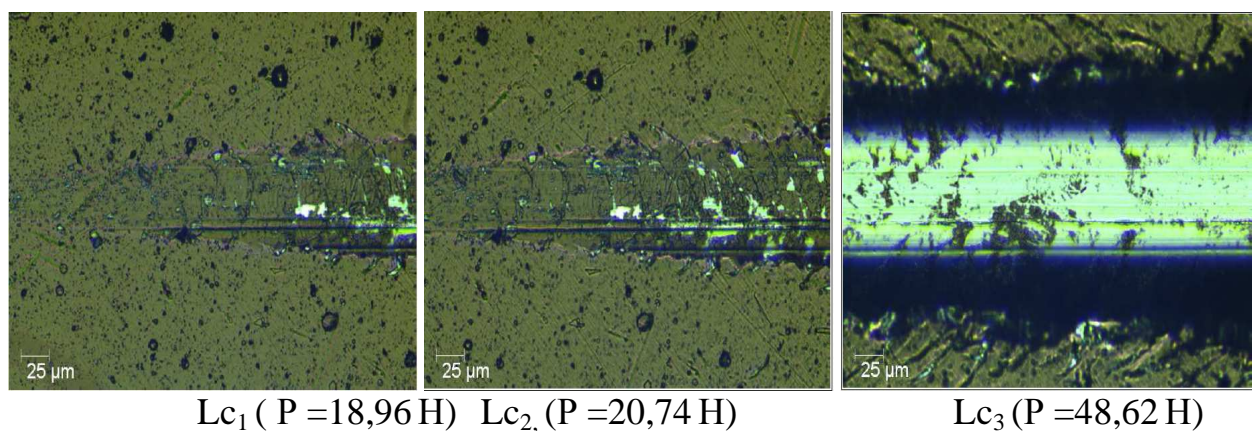


Рис. 4.11. Характерный вид разрушения покрытий Ti-Zr-Si-N, поверхность подложки обработана импульсным ВЧ потенциалом

Выводы к Разделу 4

1. Исследовано адгезионная прочность покрытий на основе Zr, Ti, Si, N разного элементного состава первой и второй серии в сравнении с покрытием на основе нитрида титана.
2. Для покрытий второй серии на основе Zr, Ti, Si и N, нанесенных на подложки из стали X18H10T, начало появления трещин L_{C2} происходит при $\approx 22,9$ Н, адгезионное разрушение при нагрузке $H = 45,2$ Н. В случае первой серии $L_{C2} H = 21,08$ ГПа, а разрушение при $H \approx 45,3$ ГПа.
3. Изучено влияние ионно-плазменной обработки поверхности подложки на адгезионную прочность покрытия Zr- Ti- Si,- N. Обработка импульсным ВЧ разрядом способствует повышению адгезионной прочности покрытия \sim в 2,0 раза по сравнению с обработкой тлеющим разрядом.
4. Исследовано влияние физико-технологических параметров осаждения на твердость и модуль упругости. Твердость покрытий, в зависимости от формируемого структурно-фазового состава, изменяется от 32,4 ГПа до 40,8 ГПа.

РАЗДЕЛ 5

ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

В процессе эксплуатации поверхностный слой подвергается сильному механическому, тепловому, химическому воздействию. Потеря работоспособности в большинстве случаев происходит с поверхности в результате изнашивания, эрозии, коррозии и т.п. Значительный ресурс повышения эффективности работы различных конструкций заключен в материале, из которого изготавливают детали. Однако большинство материалов на основе не легированных металлов, таких как Ст. 3; Ст. 45 и т.д. не обеспечивают повышения ресурса работы изделий.

Для увеличения ресурса работы изделий зачастую не требуется повышение их объемных свойств, так как для защиты их от изнашивания и коррозии достаточно поверхностного упрочнения материала за счет нанесения защитных износостойких покрытий.

Эффективность покрытий во многом зависит от качества их адгезии к основе и механических, физических и химических свойств (устойчивости к ударно-повторяющимся нагрузкам, склонности к хрупкому разрушению, твердости).

Вместе с тем наблюдается сильная зависимость контактного взаимодействия с контртелом от элементного и фазового состава верхнего слоя покрытия, шероховатости, толщины, в связи с чем, при одинаковом уровне адгезии с подложкой, механических и других свойств эффективность покрытий может быть различной

Выбирая материал покрытия и технологические режимы нанесения, можно изменять в широких пределах основные поверхностные свойства: твердость, коэффициент трения, теплопроводность, износостойкость и коррозионную стойкость, при этом сохраняя высокие свойства материала основы. Однако с увеличением удельных нагрузок, ухудшением в некоторых случаях условий работы, повышением требований к надежности и долговечности изделий из конструкционных материалов, покрытия на основе простых тугоплавких соединений перестали себя оправдывать.

Одним из путей воздействия на механизм деформации и активации поверхностных слоев износостойких покрытий является легирования покрытий. Это можно достигнуть путем легирования известных покрытий на основе нитридов и карбидов тугоплавких металлов элементами, обеспечивающими как снижение коэффициента трения, так и снижение схватываемости трущихся поверхностей.

В этом случае увеличение активации поверхностных слоев осуществляется за счет снижения поверхностной энергии и облегчения пластической деформации.

Направленное изменение свойств покрытий путем варьирования их состава, структуры и строения за счет легирования позволяет существенно влиять на контактные характеристики процесса трения.

5.1. Физические факторы, влияющие на триботехнические характеристики

Как уже отмечалось, наиболее перспективным и интенсивно развивающимся способом повышения работоспособности рабочих поверхностей изделий является создания на инструментальных и конструкционных материалах износостойких ионно-плазменных покрытий на основе нитридов и карбидов тугоплавких элементов.

Одним из путей улучшения свойств покрытий на основе нитридов и карбидов тугоплавких соединений является создание многокомпонентных многофункциональных покрытий, которые могут использоваться для увеличения работоспособности режущего инструмента, работающего при высоких скоростях (температурах) резания, повышения надежности узлов трения, защиты деталей от коррозии и т.д. Это можно достигнуть путем легирования известных покрытий на основе нитридов и карбидов тугоплавких металлов элементами, обеспечивающими как снижение коэффициента трения, так и снижение схватываемости трущихся поверхностей.

Второй путь решения вопроса повышения износостойкости и долговечность пар трения – создание многослойных функциональных покрытий,

основанный на явлении избирательного переноса, обеспечении условий приработки, которая является важным показателем, определяющим способность материала увеличить посредством износа или пластического деформирования поверхность прилегания деталей пар трения.

Для функциональных покрытий чрезвычайно важен не только состав, структура и физико-механические свойства, архитектура покрытий, но и длительность работы покрытий на контактных площадках до момента их разрушения (долговечность) в процессе эксплуатации изделий из конструкционных материалов.

Интенсивность изнашивания сильно зависит от твердости покрытия и прочности адгезии между слоями. Следует отметить, что для многослойно-композиционных наноструктурированных покрытий межзеренные и межслойные границы являются зоной интенсивной диссипации энергии и отклонения трещин от направления движения, частичного или полного их торможения, что ведет к упрочнению материала.

Кроме того, межзеренные границы, вносящие вклад в формирование размеров зерен и текстуру материала, могут эффективно упрочнять покрытие. Поэтому покрытия с наноразмерной структурой и многослойной архитектурой имеют существенно более длительный срок работы до разрушения, максимально повышая срок работоспособного состояния инструмента, особенно в условиях действия циклических термомеханических напряжений [111].

Износ можно определить как повреждение поверхности, которое происходит при движении контактирующих материалов друг относительно друга. При этом скорость износа зависит от нагрузки, относительной скорости движения и свойств материалов. С учетом разделения вкладов внешних воздействий выделяют несколько основных видов износа: абразивный, адгезионный, усталостный, коррозионный и т. д. [104-108]. В реальных условиях отмеченные разновидности износа могут реализовываться параллельно или чередоваться друг с другом, усложняя общую картину процесса.

Независимо от механизма износа, сопротивление материала износу определяется безразмерным коэффициентом жесткости износа K :

$$K = \frac{V H}{L W}, \quad (5.1)$$

где: V – объем унесенного материала;

L – расстояние скольжения при относительном движении поверхности;

H – твердость материала;

W – нагрузка.

Отсюда следует, что для повышения износостойкости материала следует увеличить его твердость H . Однако, возможна и другая ситуация, когда сопротивление износу увеличивается при неизменной твердости. В этом случае определяющую роль в уменьшении скорости износа играют эффекты, снижающие коэффициент трения между соприкасающимися поверхностями (уменьшение адгезионного воздействия), что очень важно для адгезионного и коррозионного видов износа. Таким образом, можно сформулировать два основных способа повышения износостойкости материалов [112-116]: за счет повышения твердости поверхностных слоев и за счет снижения коэффициента трения между соприкасающимися поверхностями (уменьшение схватываемости).

Очевидно, что оба направления основаны на целенаправленном воздействии на структуру поверхностных слоев материала, формирующуюся после различных методов поверхностной обработки.

Для решений этой задачи необходимо целенаправленно воздействовать на структуру поверхностных слоев материала, которая формируется в результате ионной имплантации.

На скорость износа большое влияние оказывает твердость частиц, упрочняющих поверхностные слои металла. Если твердость упрочняющих частиц превышает твердость абразивных частиц, то происходит резкое падение скорости износа.

Таким образом, сложнонапряженное разупорядоченное состояние поверхностных слоев приводит к повышению сопротивляемости износу, улучшению трибологических свойств. При этом прослеживаются следующие закономерности:

1. Увеличение твердости поверхностных слоев, связанное либо с повышением степени дефектности (плотности дислокации), либо с образованием нанокристаллической, (микро-) композитной или аморфной структуры, свидетельствует о повышении износостойкости материала.

2. Уменьшение коэффициента трения (адгезии) при создании аморфной структуры поверхностного слоя, особенно когда такая структура насыщена жесткими ковалентными связями, может эффективно уменьшить скорость износа даже при минимальных толщинах такого слоя (порядка $1 \div 2$ нм).

3. Снижение степени износа наблюдается в том случае, когда поверхностные упрочненные слои состоят из нескольких зон с уменьшающейся по глубине материала твердостью.

При выборе износостойких покрытий чаще всего ориентируются на твердость, хотя в работах [112, 114] было показано, что многие физические свойства могут оказывать на износостойкость более существенное влияние, чем твердость [116].

Наиболее важной и трудной задачей является также повышение стойкости покрытий против заедания. Причины низкой задиростойкости покрытий могут быть две. Первая из них заключается в недостаточной адгезионной прочности покрытий по отношению к подложке. Возникающие в покрытии в процессе осаждения и последующей эксплуатации внутренние напряжения могут снижать адгезионную прочность, причем влияние этих напряжений на адгезионную прочность должно увеличиваться с ростом толщины покрытия. Вторая причина может заключаться в увеличении температуры фрикционного контакта, что связано с низкой теплопроводностью покрытия.

Данные работы [117] свидетельствуют о существенном различии температурных полей в образцах с покрытием TiN и без покрытия, в частности покрытия толщиной ~2–3 мкм достаточно для предохранения стали от разупрочнения, хотя в идентичных условиях стальной образец без покрытия разупрочняется до глубины свыше 100 мкм.

Поскольку в эксперименте условия трения были идентичными для образцов различной толщины, единственным фактором, обуславливающим отличия в локализации температурного поля, может быть толщина покрытия. При этом в силу существенного различия теплофизических свойств покрытия TiN и стали можно утверждать, что локализация температурного поля в зоне фрикционного контакта определяется уровнем теплопроводности поверхностных слоев трущихся тел [118].

Анализ результатов, представленных в работах [119-121], показывает, что толщина покрытий влияет на критическую нагрузку задиорообразования: с уменьшением толщины критическая нагрузка задиорообразования увеличивается.

Таким образом, можно сделать вывод, что покрытия не должны быть очень тонкими, чтобы за время эксплуатации не наступило их сквозное изнашивание, но с другой стороны не должны быть и столь толстыми, чтобы интенсифицировались процессы задиорообразования и изнашивания контртела.

Интенсивность изнашивания и величина сил трения определяются как комплексом свойств материалов, так и условиями фрикционного контакта [121, 122].

Несмотря на многообразие существующих покрытий, используемых для повышения износостойкости поверхностей инструмента, проблема увеличения его стойкости остается открытой. Срок службы покрытий на основе нитридов, повышающих ресурс их работы, в условиях автоматизированного производства недостаточен.

5.2. Триботехнические характеристики покрытий на основе системы TiN, Ti-Al-N, Ti-Si-N

5.2.1. Фрикционные свойства систем «подложка Сталь 45 – Al₂O₃», «покрытие Ti-Si-N – Al₂O₃»

На рис. 5.1 приведены результаты трибологических испытаний на износ стальной подложки.

Испытания проводились на воздухе при нагрузке $P = 3$ Н и температуре среды $T = 30$ °С. Профилограмма поверхности стального диска, полученная перед испытаниями, приведена на рис. 5.2.

Нанесение покрытий TiN; Ti-Si-N, Ti-Al-N методом вакуумно-дугового осаждения на полированную поверхность стального диска приводит к повышению шероховатости (см. рис. 5.3) за счет образования капельной составляющей из плазменного потока.

Результаты фрикционных испытаний приведены в таблице 5.1. Как видно по результатам испытаний, приведенных в таблице 5.1, нанесение покрытий на поверхность стальной подложки (сталь 45) обеспечивает повышение износостойкости стальной поверхности.

Таблица 5.1

Триботехнические характеристики систем «подложка Сталь 45 – Al₂O₃», «покрытие Ti-Si-N – Al₂O₃»

Образец	Коэффициент трения, μ		Фактор износа $\text{мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$	
	Начальный	При испытаниях	Контртела ($\times 10^{-5}$)	Образца ($\times 10^{-5}$)
Сталь 45	0,204	0,674	0,269	35,36
Покрытие Ti-Si-N	0,273	0,847	0,269	1,21

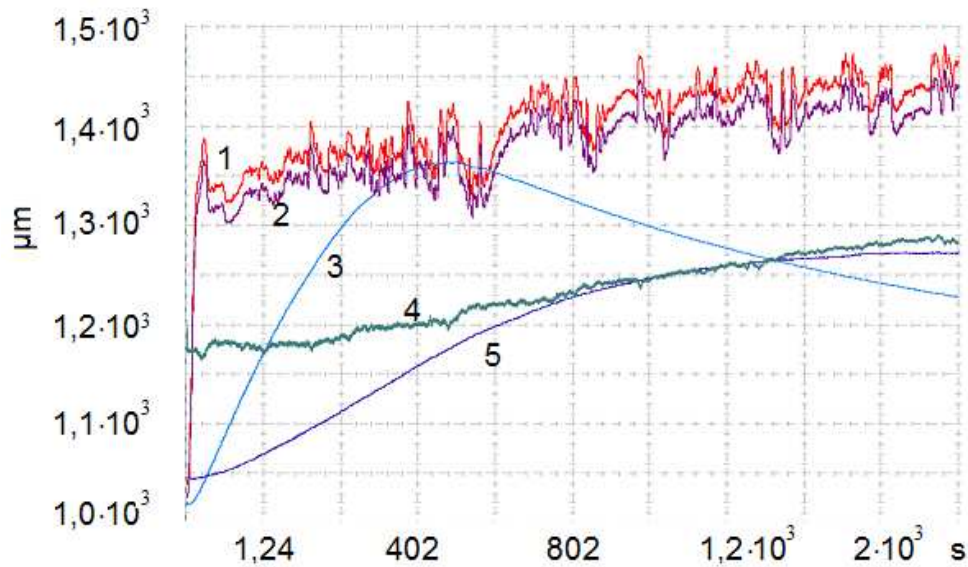


Рис. 5.1. Результаты трибологических испытаний стальной подложки
 1 – коэффициент трения; 2 – сила трения; 3 – температура печи; 4 – глубина проникновения; 5 – температура образца

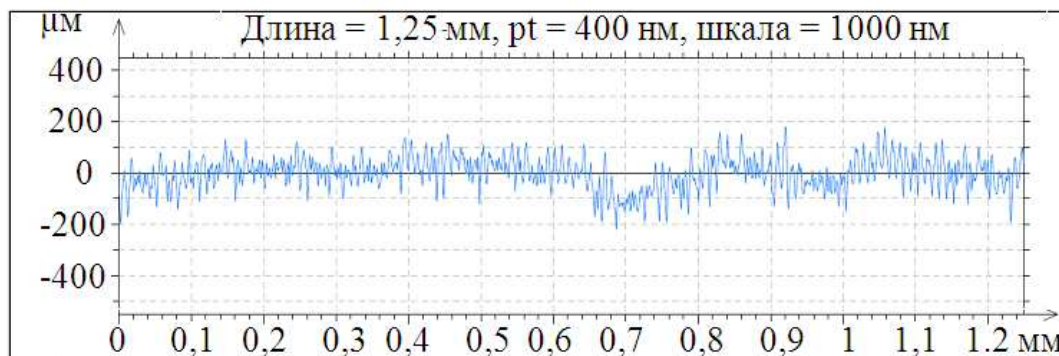


Рис. 5.2. Профиль шероховатости поверхности стального диска после полировки ($R_a = 0,088$ мкм)

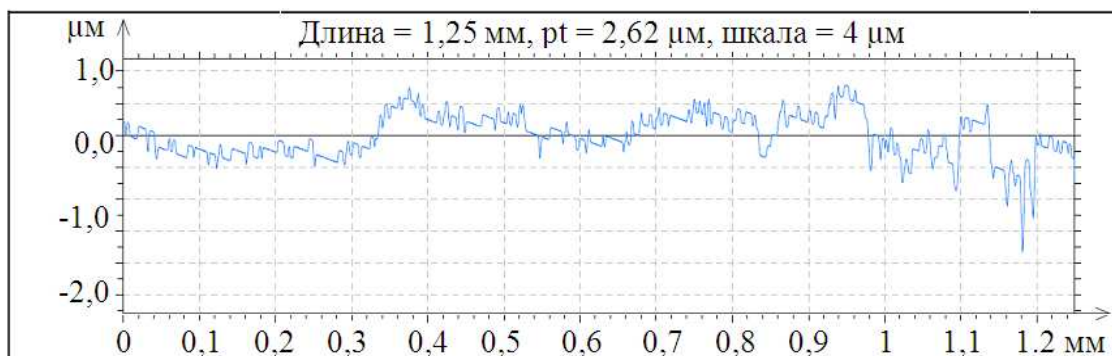


Рис. 5.3. Профилограмма поверхности стального диска с покрытием на основе Ti-Si-N ($R_a = 0,36$ мкм)

5.2.2. Фрикционные свойства систем « покрытие TiN – сталь 45 », «покрытие Ti-Al-N – сталь 45»

Покрyтия TiN, Ti-Al-N и образцы без покрyтий испытывались на износостойкости на машине трения СМЦ-1 по схеме «плоскости – цилиндр» с использованием технического вазелина [97]. В качестве контртела использовались образцы – диски диаметром 40 мм из стали 45 (HRC 41-43). Шероховатость цилиндрической поверхности дисков не превышала $R_a = 0,08$ мкм. Покрyтие TiN, Ti-Al-N наносилось вакуумно-дуговым методом с использованием импульсной ВЧ стимуляции на одну из граней образца – колодки, выполненного в форме параллелепипеда (8×8×30) мм из закаленной стали Р6М5. Технологические параметры осаждения приведены в табл. 5.3.

Испытания на износостойкость проводили по схеме плоскость-цилиндр на машине трения СМЦ-2 при скорости скольжения 1,3 м/с в среде вазелина, при нагрузке 0,1 Н в течение одного часа, после чего рассчитывали объем удаленного материала и удельный износ, т.е. объем материала, удаляемый на единицу длины пути трения. Величина объемного износа определялась по формуле:

$$V = \left[R^2 \cdot \arcsin\left(\frac{a}{2R}\right) - \frac{a}{2} \cdot \sqrt{\left(R^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2}\right) \right] \quad (5.1)$$

где замеряемыми экспериментально величинами являются длина зоны износа L и ее ширина a . Здесь R – диаметр контртела.

На рис. 5.4 приведены результаты испытаний покрытия TiN.

Проведенные испытания на износостойкость показали следующие результаты:

1. Нанесение покрyтий существенно снизило объемный износ основы. Уже на первых 500 оборотах контртела унесенный объем материала

подложки более чем в 10 раз превысил унесенный объем материала покрытий.

2. Износ материала подложки имел катастрофический [97] характер (кривая 3), тогда как покрытия этой стадии не достигали до самого конца испытаний.

3. При базовых испытаниях на 10000 оборотов ни одно из покрытий не протерлось и не обнажило подложку.

4. Вместе с тем унос материала покрытий, осажденных в режиме ионно-плазменной имплантации, в 1,5...2 раза меньше, чем покрытий, полученных при непрерывном осаждении.

Результаты испытаний покрытий Ti-Al-N, нанесенных на сталь Р6М5 (HRC 58) приведены в таблице 5.3.

Согласно результатам испытаний (табл. 5.4) покрытия Ti-Al-N и обладают более высокой износостойкостью по сравнению со сталью Р6М5

На рис. 5.5 представлена топография поверхности дорожки трения многокомпонентного покрытия Ti-Al-N.

Технологические параметры осаждения

Состав Покрытия	J_{gTi} , А	J_{gTiAl} , А	$U_{см}$, В	P , Па	Применение
TiN	90	–	200	0,1	Ионная Очистка Ti
Ti -Al-N	–	80	200	0,1	Ионная очистка Ti

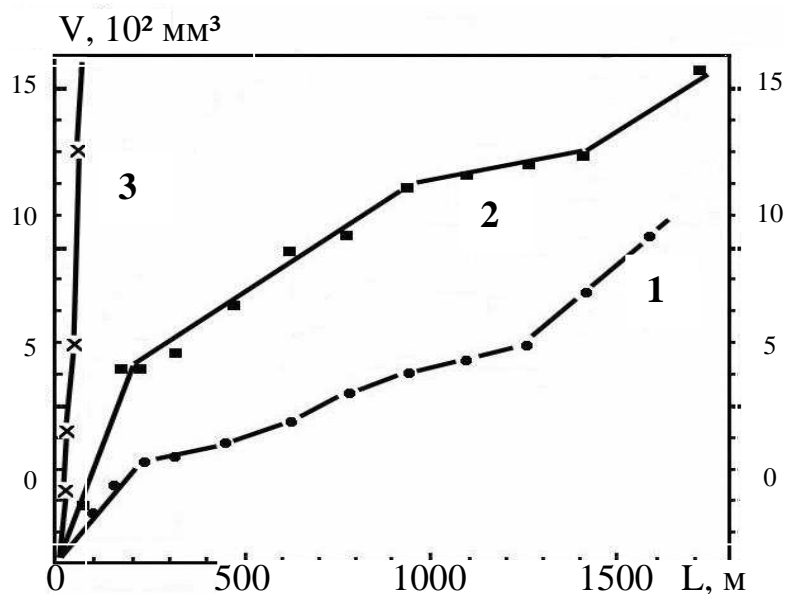


Рис. 5.4. Зависимости изменения объемного износа V от длины пройденного контртелом пути L : 1- для образцов без покрытия; 2- с покрытиями из TiN, полученными в режиме непрерывного осаждения; 3- в режиме с ВЧ – стимуляцией

Таблица 5.3

Удельный объемный износ образцов с покрытиями, нанесенными на сталь Р6М5

Образец	Удельный объемный износ, $\text{мм}^3/\text{м}$
Сталь Р6М5	$5 \cdot 10^{-5}$
Сталь с покрытием Ti-Al-N, алюминия 6% (мас.)	$5 \cdot 10^{-6}$

Поверхность покрытия в зоне фрикционного контакта выглядит по сравнению с остальной частью более темной, что связано, по-видимому, со структурными изменениями в тонких слоях многокомпонентных покрытий при трении.

Результаты исследования поверхности Ti-Al-N (рис. 5.5) свидетельствуют, что в процессе трения в среде вазелина происходит обогащение поверхности Al.

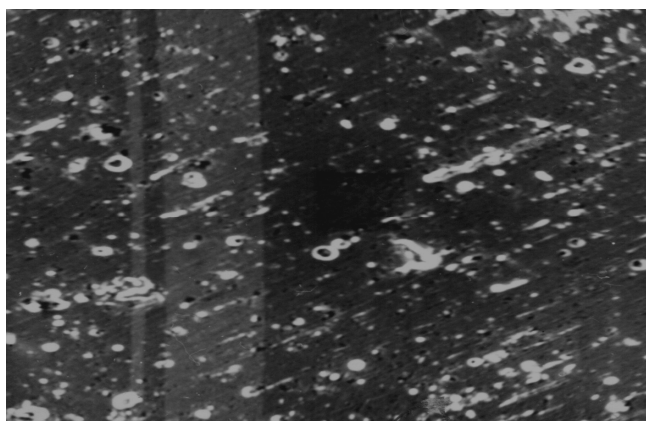


Рис. 5.5. Топография поверхности дорожки трения многокомпонентного покрытия Ti-Al-N ($\times 1000$)

Высокую износостойкость покрытий можно объяснить их хорошей адсорбирующей способностью по отношению к поверхностно-активным веществам (ПАВ), присутствующим в смазке (вазелине).

Это может быть связано с развитым рельефом поверхности покрытия, формирования пленок Al_2O_3 , т.е. реализацией работы в режиме избирательного переноса. При таких условиях испытаний они не изнашиваются.

Таким образом, в тонких поверхностных слоях под влиянием физико-химических процессов происходит образование тонких пленок Al_2O_3 на поверхности покрытия.

5.2.3. Триботехнические характеристики системы «покрытие Zr-Ti-S – Al₂O₃»

Образцы покрытий получены методом вакуумно-дугового осаждения с применением импульсного ВЧ потенциала смещения. Испаряемым материалом являлся цельнолитой катод Zr+Ti+Si следующего состава: Zr – 64,2 мас. %, Ti – 32,1 мас. %, Si – 3,7 мас. %, а также Ti+Si – состав Ti – 88,1 мас. %, Si – 11,9 мас. %. [123 - 128].

Состав полученного покрытия Ti-Zr-Si-N: Ti – 27,46 ат. %; Zr – 24,47 ат. %; Si – 3,76 ат. %; N – 44,31 ат. %, а для Ti-Si-N: Ti – 62,3 мас. %, Si – 4,13 мас. %, N – 33,57 мас. %. Результаты испытаний приведены в табл. 5.5.

Изменение химического состава и структуры за счет легирования или специальных видов упрочняющей обработки существенно влияет на процесс структурно-термической активации при неизменных условиях трения (нагрузка, скорость, внешней среда) - на кинетику пассивации, на строение и свойства вторичных структур, которые образуются в результате взаимодействия с активными элементами среды- кислородом.

Поэтому большой интерес представляет исследование дорожек трения, в результате исследования которых можно сделать вывод о механизме изнашивания. На рис. 5.6 приведены фотографии дорожек трения покрытия Zr- Ti-Si-N, полученные методом вакуумно-дугового осаждения с импульсной ВЧ стимуляцией. Результаты исследования продуктов износа в процессе трения покрытий Zr- Ti-Si-N - контртело Al₂O₃ приведены в таблице 5.5.

Трибологические характеристики системы «покрытия Ti-Zr-Si-N – Al₂O₃»

Покрытия, состав	Коэффициент трения, μ		Фактор износа $\text{мм}^3 \times \text{Н}^{-1} \times \text{мм}^{-1}$	
	начальный	при испытаниях	контртела ($\times 10^{-5}$)	образца ($\times 10^{-5}$)
Ti-Zr-Si-N (б)	0,223	0,793	3,30	6,75
Ti-Si-N	0,373	0,88	3,28	7,69
TiN	0,369	0,81	3,30	6,75

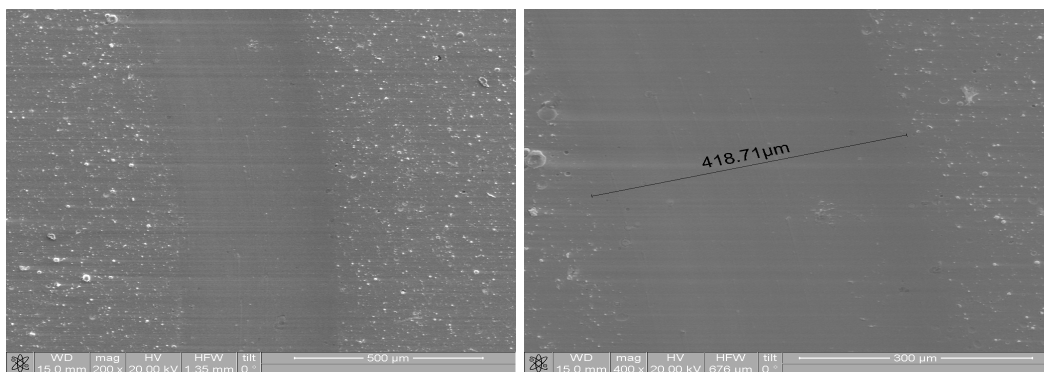


Рис. 5.6. Фотографии дорожки трения на поверхности покрытия Zr- Ti-Si-N при разных увеличениях

Таблица 5.5

**Элементный состав продуктов износа при трении системы
«покрытия Zr- Ti-Si-N - контртело Al₂O₃»**

Элемент	вес, %	ат., %
O	44,38	80,16
Si	1,67	1,79
Zr	17,49	5,54
Ti	16,67	5,18
Fe	9,33	5,63
N	10,46	1,70

5.3. Высокотемпературные испытания многокомпонетных покрытий Ti-Zr-Si-N

В таблицах 5.5 - 5.6 приведены результаты триботехнических испытаний [129 - 132].

При скоростях скольжения 10 см/с имеет место нормальное абразивно-окислительное изнашивание трении.

Структурно-фазовое состояние покрытий играет решающую роль на процессы изнашивания и зависит от температуры. При температурах испытаний 30 °С происходит адгезионное взаимодействие покрытия с контртелом - наблюдается грубый рельеф поверхности покрытия.

При температурах испытаний 300°С для покрытий на основе Ti-Si-N и Zr-Ti-Si-N изнашивания покрытий уменьшается, а износ контртела увеличивается.

В дальнейшем с увеличением температуры до 500°С происходит уменьшение износа покрытий Ti-Si-N и Zr-Ti-Si-N, т.е. повышается их износостойкость. Это приводит к изменению условий процессов происходящих в зоне контакта за счет изменения структуры поверхностных слоев.

Для объяснения механизма этого явления были проведены дополнительные исследования поверхностей трения.

Исследование контактных поверхностей методом рентгенофлуоресцентного анализа свидетельствует о большом количестве кислорода в покрытии (рис. 5.7).

Изменение фазового состояния в активных слоях протекает соответственно заданным температурно-силовым условиям и зависит от активности диффузионных процессов.

В результате таких эффектов возможно перераспределение элементов в структурных составляющих, растворение мелкодисперсных включений, выравнивание степени гетерогенности по глубине активного слоя и создание на трущейся поверхности так называемых слоев, насыщаемых в процессе трения химическими элементами из среды.

Результаты трибологических свойств нанокompозитных покрытий

Покрытия	Температура испытаний, °С	Фактор износа покрытия, мм ³ /НМ	Фактор износа контртела, мм ³ /НМ	f_{mp}
Ti-Zr-Si- N (а) Ti=22.73 мас. % Zr =2.12 мас. % Si=3.05 мас. %	30	7.559×10^{-5}	3.214×10^{-5}	0.805
	300	1.84×10^{-5}	4.726×10^{-5}	0.836
	500	1.47×10^{-5}	3.047×10^{-5}	0.582
Ti-Zr-Si- N (б) Ti=28.32 мас. % Zr=2.67 мас. % Si=3.64 мас. %	30	6.75×10^{-5}	3.304×10^{-5}	0.793
	300	3.62×10^{-5}	3.83×10^{-5}	0.813
	500	1.985×10^{-5}	2.749×10^{-5}	0.585
Ti-Zr-Si- N (в) Ti=27.46 мас. % Zr=2.51 мас. % Si=3.76 мас. %	30	7.697×10^{-5}	3.279×10^{-5}	0.877
	300	2.635×10^{-5}	3.486×10^{-5}	0.825
	500	1.955×10^{-5}	2.749×10^{-5}	0.632
Ti-Si-N	30	7.69×10^{-5}	$3,28 \times 10^{-5}$	0.88
	300	2.63×10^{-5}	$3,49 \times 10^{-5}$	0,82
	500	$1,95 \times 10^{-5}$	$2,75 \times 10^{-5}$	0,69
TiN	30	$6,75 \times 10^{-5}$	$3,30 \times 10^{-5}$	0,81
	300	$3,62 \times 10^{-5}$	$3,51 \times 10^{-5}$	0,87
	500	5.16×10^{-5}	$3,83 \times 10^{-5}$	0,91

Следует иметь в виду, что благоприятное влияние трибохимических процессов на антифрикционные свойства имеет место только до определенного уровня характеристик трения.

Изнашивание нельзя связывать с одним каким-либо свойством окисной пленки. Необходимо учитывать комплекс таких характеристик, как прочность, хрупкость, твердость, прочность сцепления окисной пленки с поверхностью основного металла. В работе [133] в частности отмечается взаимосвязь механических свойств материалов в частности твердости с температурой на поверхности.

Аналогичные предположения высказываются в работе [134]

Методом рентгеноструктурного анализа (рис. 5.8), были также проанализированы дорожки трения после высокотемпературных испытаний. На поверхности дорожек трения присутствуют окислы ZrO_2 , TiO_2 , TiN , Si_3N_4 , $(ZrTi)N$.

В отличие от трения при комнатной температуре, высокотемпературное трение обеспечивало более интенсивное окисление и последующее восстановление разрушившихся оксидных пленок.

В работе [135 - 138] показано, что после отжига покрытий на основе Zr, Ti, Si и N при температурах 570 К и 770 К за счет образования аморфной фазы нитрида кремния и формирования нового структурно-фазового состояния значительно увеличивается твердость покрытия.

Наиболее существенными физическими явлениями в динамической структуре покрытия является частичная аморфизация (разупорядочение кристаллического строения) активного слоя и полиморфные превращения.

Возможные при тепловом разупрочнении полиморфные превращения тоже в значительной степени влияют на характер взаимодействия трущихся поверхностей.

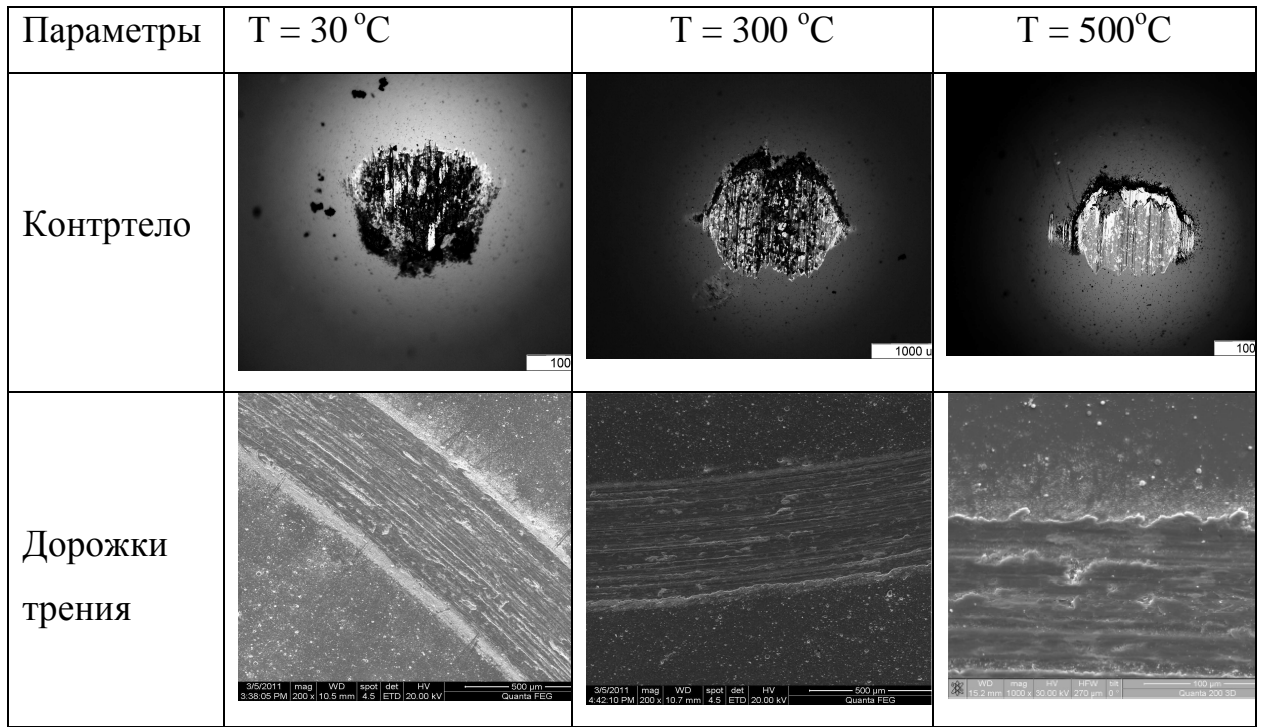


Рис. 5.7. Макроструктура поверхности нанокompозитных покрытий Ti-Zr-Si-N

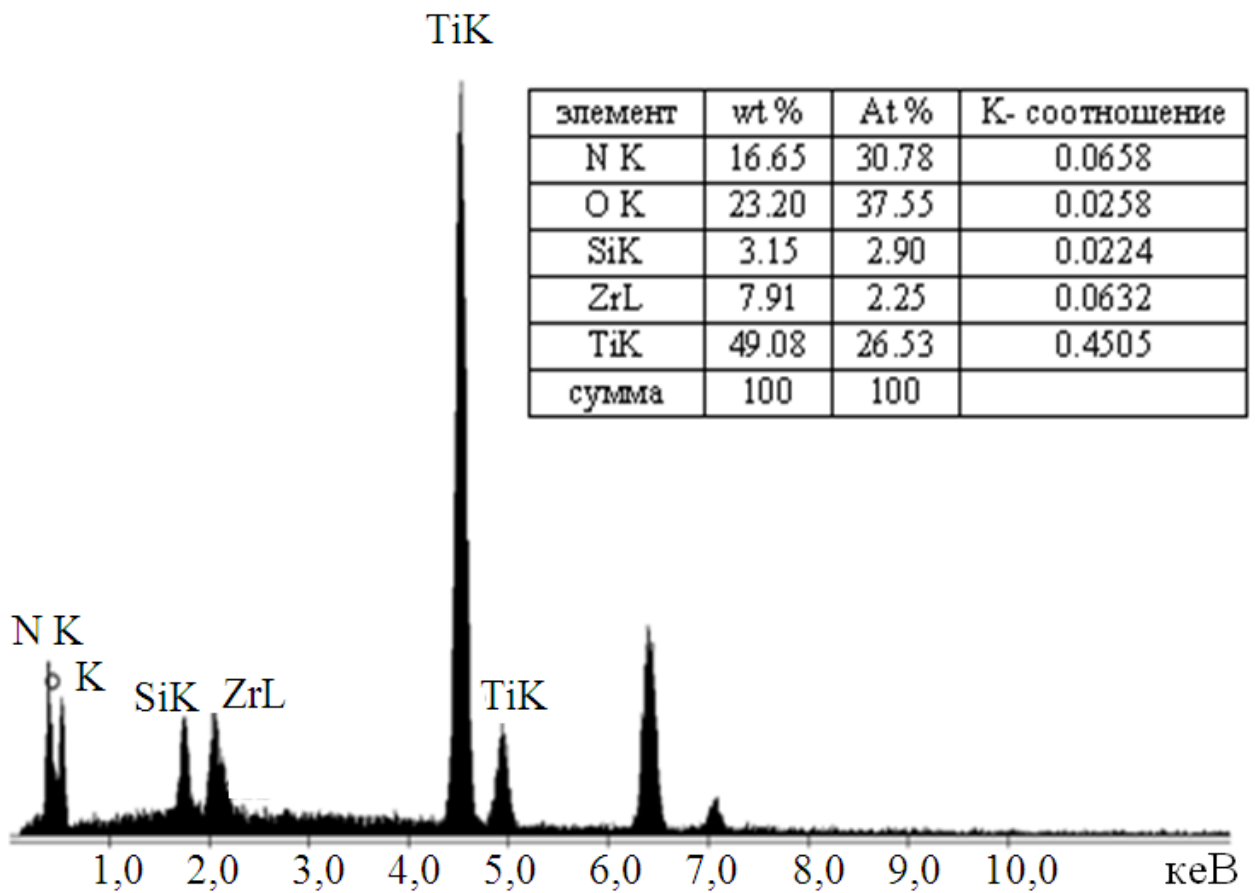


Рис. 5.8. Элементный анализ покрытия на основе Zr, Ti, Si и N при температуре 500 °C

Наименьший коэффициент трения соответствует материалам, имеющим некубические элементарные решетки с меньшим числом предпочтительных плоскостей сдвига. Склонность решетки материалов к полиморфизму способствует формированию так называемых приспособляемых вторичных структур трения, что повышает износостойкость.

Все это свидетельствует о том, что трибоокисление является важным и благоприятным процессом в условиях высокотемпературного трения и происходит оно далеко от равновесного состояния. Можно выделить некоторые особенности этого процесса по сравнению с обычным изотермическим окислением.

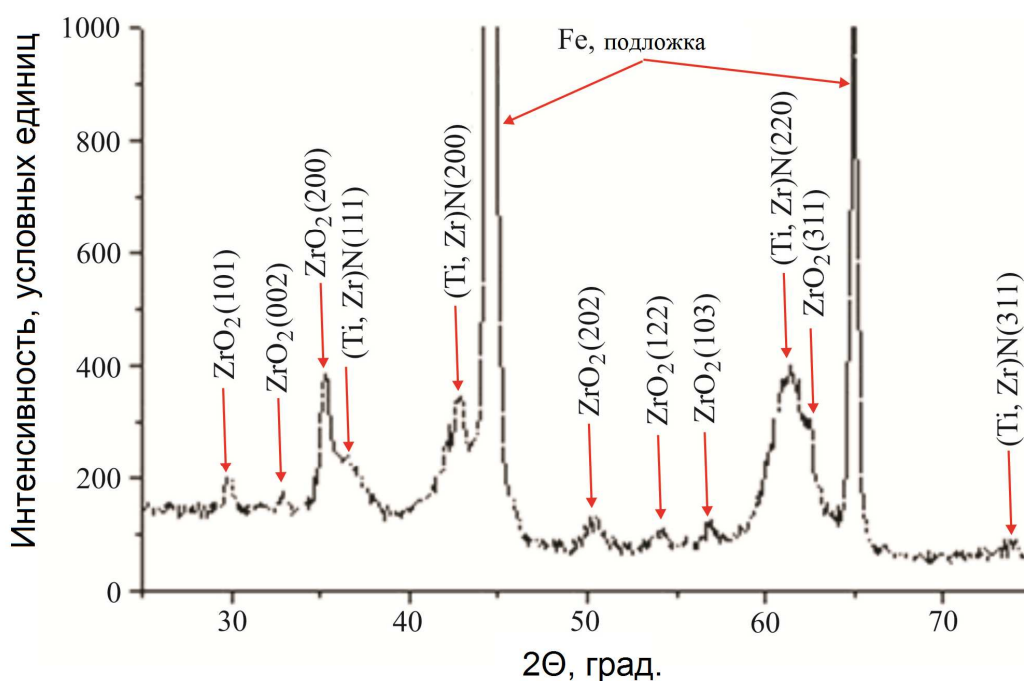


Рис. 5.9. Участок поверхности покрытия Ti-Zr-Si-N

Трибоокисление Ti-Si-N и Zr-Ti-Si-N покрытий имеет своим результатом структурную адаптацию поверхностных слоев к трудным условиям высокотемпературного трения.

Такая адаптация представляет собой процесс, основывающийся на явлении самоорганизации [135], в результате которого происходит повышение износостойкости. Такой способностью обладают покрытия, которые проявляют свои адаптивные характеристики в условиях высокотемпературного трения.

Кислородосодержащие соединения на металлической основе, которые образуются в процессе трения, могут действовать как экран, который защищает поверхность от износа [139 - 144].

Результаты исследований трибохимических процессов при испытаниях показали, что роль кислорода в процессах формирования экранирующих пленок остается большой не только при трении в воздушной среде, но и при трении со смазочным материалом. Так если смазочную жидкую среду очищать от кислорода, то она полностью теряет свои антифрикционные свойства.

При трении в вакууме схватывание поверхностей в результате адгезии происходит даже при очень малых нагрузках и при наличии на контакте смазочного материала.

Следует иметь в виду, что благоприятное влияние трибохимических процессов на антифрикционные свойства имеет место только до определенного уровня характеристик трения. Установлено, что изнашивание нельзя связывать с одним каким-либо свойством окисной пленки.

Необходимо учитывать комплекс таких характеристик, как прочность, хрупкость, твердость, прочность сцепления окисной пленки с поверхностью основного металла.

Выводы к Разделу 5

1. Многокомпонентные покрытия системы Ti-Al-N при равной с TiN износостойкостью, обладают низкой изнашивающей способностью.
2. Покрытия Zr-Ti-Si-N при температуре 500°C обладают высокой износостойкостью и низким коэффициентом трения в сравнении с покрытиями TiN, Ti-Si-N.
3. В поверхностных слоях покрытий Ti-Al-N; Ti-Si-N и Zr-Ti-Si-N при высокотемпературных триботехнических испытаниях в поверхностных слоях формируется новое структурно-фазовое состояние поверхности.
4. В процессе трения происходит самоорганизация структурно-фазового состояния на поверхности под действием сил трения, которая состоит в пластической деформации шероховатостей поверхности и формировании трибослоя.
5. Сформировавшиеся на поверхности слои позволяют управлять процессами самоорганизации за счет подбора структуры покрытия, что позволит оптимизировать поверхность исходя из критериев высокой износостойкости и низкого коэффициента трения.

ВЫВОДЫ

Результаты исследований, полученные при выполнении диссертационной работы, позволили решить научно-техническую задачу, которая заключалась в разработке физико-технологических основ создания покрытий, которые осаждаются в условиях импульсного ВЧ стимулированной бомбардировки и установлении их структурно-фазовых, механических и триботехнических характеристик. Основные результаты диссертационной работы сформулированы в виде общих выводов:

1. Проанализировано влияние физико-технологических параметров осаждения (давление парциального газа (азота), импульсного ВЧ потенциала смещения) на процесс формирования нанокристаллических покрытий. Внедрение импульсного ВЧ потенциала в процесс осаждения позволяет уменьшить размер нанокристаллитов (ОКР) для TiN от 80 нм до (10 ÷ 15) нм, для ZrN от 60 нм до 25 нм. Покрытия на основе Zr, Ti, Si и N и Ti, Si и N образованы из кристаллитов двух фаз ZrN и TiN. Размер кристаллитов TiN составляет 25 нм, а кристаллитов ZrN - не превышает 10 нм.

2. Исследованы особенности структурно-фазового состояния покрытий на основе систем Zr, Ti, Al, Si, и N, полученных методом вакуумно-дугового осаждения с помощью импульсной ВЧ стимуляции. Увеличение ВЧ напряжения от - 100 В до - 200 В приводит к более эффективному захвату атомов азота в приповерхностной области формируемого покрытия, стимулирует интенсивное протекание химической реакции формирования нитридов. При этом в результате баллистического распыления легких атомов происходит существенное обеднение ими синтезированного покрытия.

3. Условия формирования нанокompозитных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N способствует повышению деформация решетки кристаллитов, которая определяет развитие в пленках сжимающих напряжений, величиной до 9 ГПа. Повышение импульсного ВЧ потенциала смещения от - 100 В до - 200 В приводит к формированию текстуры (111) в плоскости осаждения покрытия.

4. Доказано, что применение импульсного ВЧ стимуляции является действенным методом обеспечивающий повышение адгезийной прочности покрытий с подложкой. Для покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, нанесенных на подложку из стали X18H10T обработанной тлеющим разрядом, первые трещины L_{C2} формируются при $P = 14,25$ Н, а отслаивания покрытия L_{C3} происходит при нагрузке $H = 20,27$ ГПа и с применением импульсной ВЧ стимуляции L_{C2} $P = 20,74$ Н, а разрушение L_{C3} при $P = 48,62$ Н

5. Выявлена корреляция между элементным составом, микроструктурой и механическими свойствами. Твердость нанокристаллических покрытий TiN имеют твердость $H = 32,6$ ГПа, модуль упругости $E \approx 300$ ГПа, а покрытие на основе твердых растворов Ti-Si-N, Ti-Zr-Si-N высокую твердость: для Ti-Si-N ($H = 38$ ГПа, $E = 286$ ГПа), для Ti-Zr-Si-N ($H = 40,8$ ГПа, $E = 392$ ГПа).

6. Установлено, что тугоплавкие соединения на основе многокомпонентных покрытий в условиях трения в воздушной среде при температурах $300 \div 500$ °С практически не деформируются (низкий уровень структурной активности), не разрушаются растрескиванием и не схватываются с контртелом. Покрытия Zr-Ti-Si в процессе трения при температуре 500 °С обладают высоким износом и низким коэффициентом трения ($\mu = 0,58$) по сравнению с покрытиями TiN ($\mu = 0,91$), Ti-Si-N ($\mu = 0,69$).

БЛАГОДАРНОСТИ

Диссертант выражает искреннюю признательность проф. А.Д. Погребняку за помощь в обсуждении результатов и их интерпретации на разных стадиях работы, в том числе, и при написании диссертации.

Соискатель благодарит также проф. И.Е. Проценко, доцента Л.В. Однодворец кафедры прикладной физики, аспирантов кафедры наноэлектроники А.П. Шипиленко, И.В. Якущенко за помощь в проведении экспериментов и постоянную поддержку.

Кроме того, диссертант благодарит проф. А.А. Андреева, В.М. Береснева г. Харьков за помощь в нанесении покрытий на вакуумно-дуговом источнике, С.Н. Данильченко – институт прикладной физики НАН Украины за помощь в XRD-анализе, Д.А. Колесникова – Центр коллективного пользования БелГУ за помощь в измерении с помощью SEM, EDX и AFM.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Наноструктурные покрытия // под.ред.А.Кавалейро, Д.де Хоссона.- 2011.-М.:Техносфера,-792с.
2. Андриевский Р.А. Сверхтвердые наноструктурные материалы на основе тугоплавких соединений // Ж. функц. матер. – 2007. – Т.1, № 4. – С. 129-133.
3. Азаренков Н.А. Наноматериалы, нанопокрyтия, нанотехнологии: учебн. пособие / Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, Л.В. Маликов, П.В. Турбин // Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2009. – 209 с.
4. Погребняк А.Д. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий / Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. // УФН. – 2009. – Т. 179, № 1. – С. 35-64.
5. Мошков В.Ю. О природе сверхтвердости нанокompозитных покрытий на основе TiN / Мошков В.Ю., Коротаев А.Д., Пинжин Ю.П., Овчинников С.В. // Физика прочности и пластичности материалов : сб. тезисов XVII Международной конференции. 23-25 июня 2009 г., Самара. - Самара, 2009. – С. 265.
6. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings // Surf. Coat. Technol. – 2000. – Vol. 125. – P. 322-330.
7. Patschaider J. Nanocomposite Hard Coatings for Wear Protections // MRS Bull. – 2003. – Vol. 28(3). – P. 180-183.
8. Левашов Е.А. Многофункциональные наноструктурированные пленки / Е.А. Левашов, Д.В. Штанский // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 5. – С. 502-509.
9. Штанский Д.В. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок / Штанский Д.В., Кулинич С.А., Левашов Е.А., Moore J.J. // ФТТ. – 2003. – Т 45, вып. 6. – С. 1122-1129.

10. Дробышевская А.А. Нанокompозитные покрытия на основе нитридов переходных металлов / Дробышевская А.А., Сердюк Г.А., Фурсова Е.В., Береснев В.М. // ФИП. – 2008. – Т. 6, № 1-2. – С. 81-88.
11. Thornton J.A. Structure and topography of sputtering coatings // *Ann. Rev. Material Sci.* – 1977. – V. 7. – P. 239-260.
12. Barna P.V., Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models / Barna P.V., Adamik M. // *Thin Solid Films.* –1998. – V. 317. – P. 27–33.
13. Береснев В.М. Нанокристаллические и нанокompозитные покрытия: структура и свойства / Береснев В.М., Погребняк А.Д., Азаренков Н.А. [и др.] // ФИП. – 2007. – Т. 5, № 1-2. – С. 4-27.
14. Береснев В.М. Структура, свойства и получение твердых нанокристаллических покрытий, осаждаемых несколькими методами / Береснев В.М., Погребняк А.Д., Азаренков Н.А. [и др.] // УФМ. – 2007. – Т. 8, № 3. – С. 171-246.
15. Береснев В.М. Микро-нанослойные покрытия сформированные методом вакуумно-дугового осаждения с использованием ВЧ – разряда / Береснев В.М., Толоч В.Т., Швец О.М. [и др.] // ФИП. – 2006. – Т. 4, № 1–2. – С. 93-97.
16. Локтев Ю.Д. Наноструктурные покрытия высокопроизводительного инструмента // *Стружка.* – 2004. – № 2(5). – С. 12-17.
17. Погребняк А.Д. Свойства нанокompозитных нитридных покрытий / Погребняк А.Д., Береснев В.М., Соболев О.В., Колесников Д.А., Турбин П.В. // *Физическая инженерия поверхности.* – 2012.- Т.9,№4. – С.284-322.
18. Сергеев В. Трибомеханические свойства и структура нанокompозитных покрытий $Ti_{1-x}Al_xN$ / Сергеев В., Федорищева М., Воронов А., Сергеев О., Яновский В., Псахье С. // *Известия Томского политехнического университета.* –2006. – Т. 309. – № 2 – С. 149-152.
19. Bobzina K. Mechanical properties and oxidation behaviour of (Al, Cr)N and (Al, Cr, Si)N coatings for cutting tools deposited by HPPMS / Bobzina K.,

Bagcivan N., Immich P., Bolz S. [et. al.] // *Thin Solid Films*. – 2008. – Vol. 517. – P. 1251-1256.

20. Shansky D.V. Hard tribological Ti-B-N, Ti-Cr-B-N, Ti-Si-B-N and Ti-Al-Si-B-N coatings / Shansky D.V., Sheveiko A.N., Petrzhik M.I. [et. al.] // *Surf. and Coat. Tech.* – 2005. – Vol. 200. – P. 208-212.

21. Ивановский Г.Ф. Ионно-плазменная обработка материалов / Г.Ф.Ивановский, В.И. Петров // М.: Радио и связь, 1986. - 282 с.

22. Берлин Е.В. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии / Е.В. Берлин, Л.А. Сейдман. – М.: Техносфера, 2010.- 528 с.

23. Береснев В.М. Экологически безопасные вакуумно-плазменное оборудование и технологии нанесения покрытий / В.М. Береснев, Д.Л. Перлов, А.И. Федоренко. – Харьков: ХИСПИ, 2003. – 292с.

24. Андреев А.А. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия / Андреев А.А., Саблев В.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. – Харьков: ННЦ “ХФТИ”, 2005. – 236 с.

25. Аксенов Д.А. Вакуумно-дуговые источники эрозионной плазмы с магнитными фильтрами: обзор / Аксенов Д.А., Аксенов И.И., Стрельницкий В.Е. // *ВАНТ, серия «Физика радиационных повреждений и радиационного материаловедения»* – 2007. – Т. 90(2). С. 190-203.

26. Anders A. Metal plasma immersion ion implantation and deposition: a review // *Surf. Coat. Technol.* –1998. –Vol.93. –P.158-167.

27. Хрущов М.М. Процессы образования покрытий при реактивном напылении в парах металла // *Поверхность*. 1994.- №3. - С. 98-109.

28. Методы и средства упрочнения поверхностей деталей машин концентрированными потоками энергии / Под ред. А.П. Гусенкова М.: Наука. 1992. - 406 с.

29. Anders A. (Ed.). *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition* //John Wiley & Sons, New York. – 2000. – P. 435.

30. Pelletier J. Plasma-based ion implantation and deposition: A review of Physics, Technology, and Application / Pelletier J., Anders A. // IEEE Transactions on Plasma Science. – 2005. – Vol. 33, No.6 – P. 1944-1959.
31. Morris D.G. Mechanical behaviour of nanocrystalline materials // Material science foundation. Trans. tech. publication LVD Switzerland, Germany, UK, USA – 1998. – Vol. 2. – P. 1-84.
32. Валиев Р.З. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. / Валиев Р.З., Александров И.В. – М.: Логос, 2000. – 271 с.
33. Носкова Н.И. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. / Носкова Н.И., Мулюков А.Р. – Екатеринбург: УрО РАН. – 2003. – 278 с.
34. Christiansen S. Microstructure of novel superhard nanocrystalline amorphous composites as analyzed by high resolution transmission electron microscopes / Christiansen S., Albrecht M., Strunk H., Veprek S. // J.Vac. Sci. Technol.– 1998.– B16 (1). – P. 19-22.
35. Veprek S. The search for novel, superhard materials // J. Vac. Sci. Technol.– 1999. – A17 (5). – P. 2401-2420
36. Veprek S. Superhard nanocrystalline Nanomorphous Si_3N_4 composite materials / Veprek S., Haussmann M., Reiprich S. // J. Vac. Sci. Technol. – 1996. – A14 (1). – P. 46-51.
37. Veprek S. Concept for the design of novel superhard coatings / Veprek S., Reiprich S. A. // Thin Solid Films. – 1995. – No. 368. – P. 64-71.
38. Veprek S. Recent progress in superhard nanocrystalline composites: toward their industrialization and understanding of the origin of the superhardness / Veprek S., Nesladek P., Niederhofer A., Glatz F., Milek M., Sima M. // Surf. Coating Technol. – 1998. – No. 108-109. – P. 138-147.
39. Veprek S. Limits to the strength of super- and ultrahard nanocomposite coatings / Veprek S., Mukharjee S., Karvankova P., Maning H., He J., Moto K., Prohazka J., Argon A.S. // J. Vac. Sci. Technol. – 2003. – Vol. A 21 (3). – P. 532-544.

40. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings // Surf. Coat. Technol. – 2000. – No. 125. – P. 322-330.
41. Musil J. Superhard nanocomposite $Ti_{1-x}Al_xN$ films prepared by magnetron sputtering / Musil J., Hruby H. // Thin Solid Films. – 2000. – No. – 365. – P. 104-109.
42. Musil J. Hard nanocomposite Zr-Y-N coatings, correlation between hardness and structure / Musil J., Polakova H. // Surf. Coat. Technol. – 2000. – No. 127. – P. 99-106.
43. Musil J. ZrN/Cu nanocomposite film – a novel superhard material / Musil J., Zeman P., Hruby H., Mayrhofer P.H. // Surf. Coat. Technol. – 1999. – No. 120-121. – P. 179-183.
44. Musil J. Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by magnetron sputtering / Musil J., Vlcek J. // Proc. of 1st Intern. congress and radiation physics, high current electronics and modification of materials. Tomsk. – 2000. – Vol 3. – P. 393-398.
45. Karvankova P. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites / Karvankova P., Prochazka J. // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 476. – P. 1-29.
46. Азаренков Н.А. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев материалов. // Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д. – Харьков: Харьковский национальный университет. – 2007. – 560 с.
47. Барвинок В.А. Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий. – М.: Машиностроение. – 1990. – 384 с.
48. Park L.-W. Kwon S.C. Microstructures, mechanical properties, and tribological behaviors of Cr-Al-N, Cr-Si-N, and Cr-Al-Si-N coatings by a hybrid coating system / Park L.-W., Kang D.S., Moore J.J., Kwon S.C. // Surf. and Coat. Tech. – 2007. – Vol. 201. – P. 5223-5227.
49. Ovchinnikov S.V. Thermal Stability of Nanostructured Superhard Coatings on the Basic of TiN / Ovchinnikov S.V., Korotaev A.D., Pinzhin Yu.P., Tyumentsev A.N., Moshkov V.Yu., Borisov D.P., Savostikov V.M. // Proc. 9 Inter. Con-

ference on Modification on Materials with Particles Beams and Plasma Flows. Eds. N. Koval, A. Ryabchikov, Tomsk, Russia.– 2008. – P. 472-478.

50. Veprek S. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites / Veprek S., Maritza G.J. [et al.] // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 476 – P. 1-29.

51. Кунченко В.В. Наноструктурные сверхтвердые nc-TiN/a-Si₃N₄-покрытия, полученные методом вакуумно-дугового осаждения / Кунченко В.В., Кунченко Ю.В., Картмазов Г.Н., Неклюдов И.М. и др. // ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение» -2006.- №4.- С.185-190.

52. Васильев В.В. Структура и твердость Ti-N- и Ti-Si-N- покрытий, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы / Васильев В.В., Лучанинов А.А., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е., Толмачева Г.Н., Решетняк М.В. // ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»- 2009.-№2.- С.173-180.

53. Белоус В.А. Твердые покрытия Ti-Al-N, осажденные из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы / Белоус В.А., Васильев В.В., Лучанинов А.А. [и др.] //Физическая инженерия поверхности. – 2009. – Т. 7, № 3. – С. 216-222.

54. Толмачёва Г.Н. Применение метода наноиндентирования для исследования механических свойств сверхтвердых покрытий на основе нитрида титана / Толмачёва Г.Н., Куприн А.С. // Физическая инженерия поверхности.- 2011.-Т.9,№ 2.- С.157-163.

55. Решетняк Е.Н. Синтез упрочняющих наноструктурных покрытий / Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2008. № 2. С. 119-130.

56. Панин В.Е. Наноструктурное состояния в твердых телах / Панин В.Е., Егорушкин В.Е. // ФММ-2010. – Т.110, № 35. – С.486-496.

57. Панин В.Е. Наноструктурирование поверхностных слоев и нанесение наноструктурных покрытий. / Панин В.Е., Сергеев, В.П., Панин А.В. – Томск: Изд. ТПУ, 2008.- 286 с.
58. Панин В.Е. Наноструктурирование поверхностных слоев и нанесение наноструктурных покрытий – эффективный способ упрочнения современных конструкционных и инструментальных материалов / Панин В.Е., Сергеев В.П., Панин А.В., Почивало Ю.И. // ФММ. – 2007. – Т. 104, № 6. –С. 650–660.
59. Dubrovinskaia N. Superhard nanocomposite of dense polymorphs of boron nitride: Noncarbon material has reached diamond hardness / Dubrovinskaia N., Solozhenko V., Miyajima N. // Appl. Phys. Let. – 2007. V. 90. – P. 101912.
60. Гольцев М.В. Ионно-плазменные покрытия на основе тройных нитридных переходных металлов / Гольцев М.В. Гусакова С.В. // Вестник БГУ. Сер. 1. физика 2008.- № 2.- С.15-18.
61. Погребняк А.Д. Влияние массопереноса и сегрегации на формирование сверхтвердых наноструктурных покрытий Ti–Hf–N (Fe) / Погребняк А.Д., Пономарев А.Г., Колесников Д.А., Береснев В.М., Комаров Ф.Ф. [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2012. – Том 38, Вып. 13. – С.56–63.
62. Dolique V. Complex structure/composition relationship in thin films of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy / Dolique V., Thomann A.- L., Brault P., Tessier Y., Gillon P. // Materials Chemistry and Physics. - 2009. - Vol. 117, No 1.- P. 142–147.
63. Tsai M. Thermal Stability and Performance of NbSiTaTiZr High-Entropy Alloy Barrier for Copper Metallization / Tsai M., Wang C., Tsai C., Shen W., Yeh J., Gan J., Wu W. // J. Electrochemical Society. - 2011. - Vol. 158. No 11.- P. H1161–H1165.
64. Li A. Thermodynamic analysis of the simple microstructure of AlCrFeNiCu high-entropy alloy with multi-principal elements / Li A., Zhang X. // Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.) – 2009.- Vol. 22. –No. 3. - P. 219–224.
65. Соболев О.В. О воспроизводимости однофазного структурного состояния многоэлементной высокоэнтропийной системы Ti–V–Zr–Nb–Hf и вы-

сокотвердых нитридов на ее основе при их формировании вакуумно-дуговым методом / Соболев О.В., Андреев А.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Столбовой В.А., Сердюк И.В., Фильчиков В.Е. // Письма ЖТФ.-2012.- Т.38, вып.13. – С. 40-47.

66. Lin K.L. The deposition and wear properties of cathodic arc plasma deposition TiAlN deposits / Lin K.L., Hwang M.Y., Wu C.D. // Mater.Chem.Phys. – 1996. – 46– P.77-83.

67. Coll B.F. (TiAl)N advanced films prepared by arc process / Coll B.F., Fontana R., Gates A., Sathrum P. // Mater. Sci. Eng. A. – 1991. – 140, – P. 816-824.

68. Vancoille E. Mechanical properties of heat treated and worn PVD TiN, (Ti, Al)N, (Ti, Nb)N and Ti(C, N) coatings as measured by nanoindentation / Vancoille E., Celis J.P., Roos J.R. // The solid films –1993. Vol.224 – P. 168-226.

69. Eizner B.A. Deposition stages and applications of CAE multicomponent coatings / Eizner B.A., Markov G.V., Minevich A.A. // Surf. Coat. Technol. – 1996. – Vol.79 – P. 178-191.

70. Андриевский Р.А. Синтез и свойства пленок фаз внедрения. Успехи химии, 1997, т. 66, № 1, с. 57 – 74.

71. Mayhafer P. H. Self-organised Nanostructures in Hard Ceramic Coatings // Advanced Engineering Materials, 2005, v. 7, no. 12, p. 1071 – 1082.

72. Uglov V.V. Structural and mechanical stability upon annealing of arc deposited Ti – Zr – N coatings. / Uglov V.V., Anishchik V.M., Zlotski S.V., Abadias G., Dub S.N. // Surface and Coatings Technology. – 2008. – V. 202. – P. 2394 – 2398.

73. Кулешов А.К. Термостабильность поверхностных слоев нитридов титана и хрома, сформированных конденсацией с ионной бомбардировкой на твердом сплаве Т5К10 / Кулешов А.К., Ходасевич В.В., Углов В.В., Анищик В.М., Даниленок М.М. // Перспективные материалы.-2009.-№ 2.- С.68-73.

74. Патон Б.Е. Электронно-лучевая плавка / Патон Б.Е., Тригуб Н.П., Козлитин Д.А., Ахонин С.В., Дереча А.Я., Пап П.А. – К.: Наукова думка,1997. – 264с.

75. Beresnev V.M. High-frequency charged gas plasma activation of material surface in process of coating / Beresnev V.M., Gritsenko V.I., Tolok V.T., Shvets O.M. // Intern. Confer. Modification of Properties of Surface Layers MPSL-93. – 1993. – Sumy (Ukraine). – P. 44-45.

76. Гриценко В.И. Использование ВЧ разряда в методе вакуумно-дугового осаждения покрытий / В.И. Гриценко, В.М. Береснев, О.М. Швец // Физическая инженерия поверхности. – 2003. – Т. 1, № 1. – С. 37-44.

77. Береснев В.М. Особенности ввода высокочастотной энергии в потоке плазмы / В.М. Береснев, О.М. Швец, Т.Н. Беляева // Физическая инженерия поверхности. – 2005. – Т. 3, № 1-2. – С. 71-73.

78. Пат. 2363 Украина, МКИ С23 С14/00/. Устройство для нанесения покрытий в вакууме / В.Т. Толок, О.М. Швец, В.Ф. Лымарь, В.М. Береснев, В.И. Гриценко, М.Г. Кривонос. – № 4824783/21. Заявлено 11.05.90; Опубл. 15.07.94. Бюл. № 13. – 10 с.

79. Швец О.М. Применение импульсного ВЧ генератора с ударным контуром в методе вакуумно-дугового осаждения при синтезе наноструктурированных покрытий / О.М. Швец, В.М. Береснев, П.В. Турбин, В.В. Грудницкий, У.С. Немченко, Д.А. Колесников // Физическая инженерия поверхности. – 2011. – Т. 9, № 1. – С. 32-39.

80. Аксенов И.И. Вакуумная дуга: источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование. / Аксенов И.И., Андреев А.А., Белоус В.А., Стрельницкий В.Е., Хороших В.М. – К.: Наукова думка, 2012-727с.

81. Аксенов И.И. Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы. –Х.: ННЦ ХФТИ, 2005. – 312 с.

82. Аксенов И.И. Формирование потоков вакуумно-дуговой плазмы источниками с широкоапертурным фильтром / Аксенов И.И., Аксенов Д.А., Васильев В.В., Лучанинов А.А., Омаров А.О., Стрельницкий В.Е. // Вестник ХНУ серия ядра, частицы – 2008 -№794.- С.3-20.

83. Свадковский И.В. Ионно-плазменные методы формирования тонкопленочных покрытий / И.В. Свадковский [под ред. А.П. Достанко]. – Минск, 2002. – 213 с.
84. Углов В.В. Методы анализа элементного состава поверхностных слоев: учебное пособие / В.В. Углов, Н.Н. Череда, В.М. Анищик. – Минск: БГУ, 2007. – 164 с.
85. Фельдман Л. Основы анализа поверхности и тонких пленок / Л. Фельдман, Д. Майер, [пер. с англ. А.В. Аркадьева, Л.И. Огнева]. – М.: Мир, 1989. – 344 с.
86. Анищик В.М. Дифракционный анализ / В.М. Анищик, В.В. Понарядов, В.В. Углов. – Минск: БГУ, 2002. – 169 с.
87. Уманский Л.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Л.С. Уманский, Ю.С. Скаков, А.С. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
88. Горелик С.С. Рентгенографический и электронографический анализ / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков – М.: Металлургия, 1970. – 107 с.
89. Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – М.: МИСИС, 2002. – 360
90. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – Москва: Физ.-мат., 1976. – 863 с.
91. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроробъектах, тонких приповерхностных слоях и пленках / Ю.И. Головин // ФТТ. – 2008. – Т. 50, № 12. – С. 2113-2140.
92. Тушинский Л.И. Исследование структуры и физико-механических свойств покрытий / Л.И. Тушинский, А.А. Плохов. – Новосибирск: Наука, 1986.–237с.
93. Дуб С.Н. Испытания твердых тел на нанотвердость / С.Н. Дуб, Н.В. Новиков // Сверхтвердые материалы. – 2004. – № 6. – С. 16-33.

94. Oliver W.C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.C. Oliver, G.M. Pharr // *J. Mater. Res.* – 1992. – No. 7. – P. 1564-1583.

95. Современные методы оценки механических и трибологических свойств функциональных поверхностей: труды Международной научно-технической конференции [«Высокие технологии в промышленности России»], (Москва, 9-11 сентября 2004) / М.: ОАО ЦНИТИ «Техномаш», 2004. – С. 311-318.

96. Кульментьев А.И. Структура и свойства нанокристаллических покрытий из нитрида титана, полученных при непрерывном осаждении или ионно-плазменной имплантации / Кульментьев А.И., Кульментьева О.П., Махмуд А.М. // *Компрессорное и энергетическое машиностроение.* - 2011.- №2- С. 36-39.

97. Погребняк А.Д. Структура и свойства нанокристаллических покрытий из нитрида титана, полученных при осаждении покрытий дуговым разрядом и с ВЧ стимуляцией / Погребняк А.Д., Жоллинбеков В.Р., Махмуд А.М., Караша И.Т., Кирик Г.В., Ткаченко Р.Ю., Плотников С.В. // *Sensor Electronics and Microsystem Technologies*- 2011. – Т.2, №4. - С.31-36.

98. Прибытков Г.А. Исследование покрытий, осажденных при вакуумно-дуговом испарении спеченных порошковых катодов титан-кремний / Прибытков Г.А., Гурских А.В., Шулаев В.М., Андреев А.А., Коржова В.В. // *Физика и химия обработки материалов.* -2009.-№6.-С. 34-40

99. Pogrebnjak A.D. Physical and mechanical properties, effect of thermal annealing in vacuum in air on nanograin sizes in hard and superhard coatings Zr-Ti-Si-N / Pogrebnjak A.D., Mahmood Ahmad M., Demianenko A.A., Baidak V.S., Beresnev V.M., Shupylenko A.P., Grudnitski V.V., Zhukowski P. // *Przeglad elektro-techniczny (Electrical Review)* – 2012. – V. – 33, No.7a. – P.315–318.

100. К.К. Кардыжанов Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов / К.К. Кардыжанов, Ф.Ф. Комаров, А.Д. Погребняк [и др.] // – М.: Изд. МГУ, 2005. – 640с.

101. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М. Сиха. М.: Мир, 1987. 600 с.

102. Mamede A.-S. XPS characterization of adsorbed reaction intermediates on automotive exhaust gas catalysts: NO and CO + NO interactions with Pd / Mamede A.-S., Leclercq G., Payen E. Granger P., Gengembre L., Grimblot J. // Surf. Interface Anal. – 2002. – V. 34. – P. 105-111.

103. Jerdev D.I. Oxidation of ordered Pt–Sn surface alloys by O₂ / Jerdev D.I., Koel B.E. // Surface Science. – 2001. – V.492. – P. 106–114.

104. Aksyonov D.S. Composition adjustment of vacuum-arc Ti-Al-N films, deposited with use of two-channel filter / Aksyonov D.S., Aksenov I.I., Luchaninov A.A., Reshetnyak E.N., Strel'nitskij V.E. // ВАНТ серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение - 2011-№4. –С. 140-144.

105. Аксёнов Д.С. Регулировка состава Ti-Al-N покрытий осаждаемых с применением двухканального вакуумно-дугового источника фильтрованной плазмы / Аксёнов Д.С., Аксёнов И.И., Лучанинов А.А. , Е.Н. Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. // Физическая инженерия поверхности – 2010. – Т.8, №4. – С.304-313.

106. Sobol O.V. Peculiarities of texture formation in coatings obtained from ion-plasma beams / Sobol O.V., Sobol E.A., Podtelezchnikov A.A. // Functional materials. – 1999. – Vol. 6, No. 5. – P. 868-876.

107. Панин А.В. Исследование механических свойств тонких пленок Ag на кремниевой подложке методом наноиндентирования / А.В. Панин, А.Р. Шугуров, К.В. Оскомов // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47, вып. 11. – С. 1973–1977.

108. Хрущев М.Н. Склерометрия. М.: Наука, 1968. 205 с.

109. В. М. Матюнин Определение механических свойств и адгезионной прочности ионно-плазменных покрытий склерометрическим методом / В. М. Матюнин, П. В. Быков, Р. Х. Сайдахмедов [и др.] // МИТОМ. 2002. № 3. С. 36–

110. Штанский Д.В. Адгезионные, фрикционные и деформационные характеристики покрытий Ti-(Ca,Zr)-(C,N,O,P) для ортопедических и зубных имплантантов / Штанский Д.В., Петрижик М.И., Башкова И.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Шевейко А.Н., Левашов Е.А. // ФТТ. – 2006. – Т. 46, вып. 7. – С. 1231-1238.
111. А.А. Верещака Инновационные функциональные покрытия для режущего инструмента / А.А. Верещака, А.С. Верещака, Г.В. Зинченко [и др.] // Сб. статей конференции М., МГТУ «МАМИ», 2009 г. – С. 236-247.
112. Костецкий Б.И. Поверхностная прочность материалов при трении / Б.И. Костецкий, И.Г. Носовский, А.К. Караулова [и др.] – К.: Техніка, 1976. – 291 с.
113. Гаркунов Д.Н. Триботехника – М.: Машиностроение, 1985. – 424 с.
114. Власов В.М. Работоспособность упрочненных трущихся поверхностей – М.: Машиностроение, 1987. – 304 с.
115. Goode Ph.S. Wear mechanisms in ferrous alloy / Goode Ph.S. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 1989. – Vol. 39. – P. 521–550.
116. Бакли Д. Поверхностные явления при адгезии и фракционном взаимодействии: Пер. с англ. / Бакли Д. – М.: Машиностроение, 1986. – 359 с.
117. Мацевитый В.М. О влиянии нитридотитановых покрытий на локализацию поля при трении / Мацевитый В.М., Береснев В.М., Борушко М.С., Бурахович И.А., Олейник А.К., Романова Л.М. // Трение и износ. – 1981. – Т. 11, № 3. – С. 1118-1120.
118. Lenz E. The effect of a thin coatings of insulation material on the performance on cutting tolls / Lenz E., Pnueli D., Rozeanu L. //Wear.– 1979. – Vol. 53. – P. 337-344.
119. Мацевитый В.М. Физико-технические аспекты адгезии твердых тел. / Мацевитый В.М., Казак И.Б., Вакуленко К.В. – К.: Наукова думка, 2010.- 252с.

120. Береснев В.М. Влияние многокомпонентных и многослойных покрытий на процессы трения и износа // Физическая инженерия поверхности. – 2004. – Т. 2, № 4. – С. 214-219

121. Мышкин Н.К. Трение, смазка, износ. Физические основы и техническое приложения трибологии. / Мышкин Н.К., Петроковец М.И. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 368с.

122. А.П. Любченко Исследование износа вакуумно-плазменных покрытий из TiN при трении цилиндра по металлическим материалам / А.П. Любченко, В.М. Мацевитый, Г.Н. Бакакин, Береснев В.М. [и др.] // Трение и износ. – 1983. – Т.6, № 5. – С. 892-897

123. Погребняк А.Д. Структура и свойства нанокристаллических покрытий из нитрида титана, полученных при осаждении покрытий дуговым разрядом и с ВЧ стимуляцией / А.Д. Погребняк, Б.Р. Жоллынбеков, И.Т. Караша, Г.В. Кирик, А.М. Махмуд, Р.Ю. Ткаченко, С.В. Плотников // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2011 – Т. 2, № 8. – С. 31-36.

124. Погребняк А.Д. Структура и физико-механические свойства нк-TiN покрытий, полученных вакуумно-дуговым осаждением и осаждением с ВЧ разрядом / А.Д. Погребняк, И.Т. Караша, Г.В. Кирик, А.М. Махмуд, Р.Ю. Ткаченко, А.П. Шипиленко // Журнал нано- та електронної фізики. – 2011. – Т. 3, № 4. – С. 97-105.

125. Погребняк А.Д. Влияние технологических параметров получения покрытий из нитрида титана на их износостойкость / А.Д. Погребняк, А.М. Махмуд, И.Т. Караш, Б.В. Кирик, Р.Ю. Ткаченко // Тези науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕЕ – 2011» (Суми, 18-22 квітня 2011 р.). – С. 133.

126. Кульментьева О.П. Влияния параметров напыления на тонкую структуру вакуумно-плазменных покрытий / О.П. Кульментьева, А.М. Махмуд, С. Король // Тези науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету електроніки та інформаційних технологій (Суми, 19 – 23 квітня 2010 р.). – С. 278.

127. Погребняк А.Д. Изменение характеристик поверхности двухслойных TiN/Al₂O₃ покрытий под действием электронного пучка / А.Д. Погребняк, А.М. **Махмуд**, И.Т. Караш, Б.В. Кирик, Р.Ю. Ткаченко // Материалы 10-й Международной конференции «Пленки и покрытия – 2011» (Санкт-Петербург, 31 мая – 3 июня 2011 г.). – С. 324.

128. Погребняк А.Д. Структура и свойства NC-TiN покрытий полученных в условиях непрерывного осаждения и ионной имплантации / А.Д. Погребняк, А.М. **Махмуд** // II Науковий семінар «Сучасні проблеми наноелектроніки» (Суми, 26 травня 2011 р.). – С. 248.

129. Погребняк А.Д. Структура и свойства nc-TiN покрытий полученных в условиях непрерывного осаждения и ионной имплантации / А.Д. Погребняк, И.Т. Караша, Г.В. Кирик, А.М. **Махмуд** // Вісник Харківського національного університету, серія Ядра, частинки, поля. – 2011. – Т. 962, № 15. – С. 46-48.

130. Pogrebniak A.D. Physical and mechanical properties, effect of thermal annealing in vacuum and in air on nanograin sizes in hard and superhard coatings Zr, Ti, Si, N / A.D. Pogrebniak, A.M. **Mahmud**, A.A. Demianenko, V.S. Baidak, V.M. Beresnev, A.P. Shypylenko, V.V. Grudnitskii, P. Zhukowski // Przegląd elektrotechniczny (Electrical Review). – 2012. – Vol. 88, No. 7. – P. 315-318.

131. Кульментьева О.П. Свойства двухслойного покрытия Al₂O₃/TiN после обработки электронным пучком / О.П. Кульментьева, А.М. **Махмуд** // Тези науково-технічної конференції викладачів, співробітників, аспірантів і студентів факультету електроніки та інформаційних технологій (Суми, 21 – 24 квітня 2008 року). – С. 245.

132. Pogrebniak A.D. Structural properties of nanocrystallineTiN film / A.D. Pogrebniak, A.M. **Mahmud** // Proc. «New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Impementation». – Poland: Lublin University of Technology, 2011. – P. 172.

133. Азаренков Н.А. Инженерия вакуумно-плазменных покрытий. / Азаренков Н.А., Соболев О.В., Погребняк А.Д., Береснев В.М. – Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2011. – 297с.

134. Sobol O.V. Effect of Preparation Conditions on Phase Composition, Structure, and Mechanical Characteristics of Vacuum –arc Zr-Ti-Si-N Coatings / Sobol O.V., Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M. // The Physics of Metals and Metallography.-2011.-V.112.-P.199-206.

135. Погребняк А.Д. Микроструктурные свойства твердых металлических нитридных и карбидных покрытий / А.Д. Погребняк, И.Т. Караша, Кирик Г.В., А.М. **Махмуд**, Р.Ю. Ткаченко // Вісник Дніпропетровського університету. – 2011. – Т. 19, № 2. – С. 80-88.

136. Погребняк А.Д. Кавитационная стойкость покрытий TiN / А.Д. Погребняк, А.М. **Махмуд** // Физическая инженерия поверхности. – 2011. – Т. 9, № 1. – С. 63-67.

137. Kulmenteva O.P. Structure and properties nanocrystalline nitride coatings / O.P. Kulmenteva, A.I. Kulmentev, A.A. Andreev, A.M. **Mahmud** // Тезиси III-й Міжнародної конференції «Кристаллические материалы – 2010» (Харьков, 31 мая – 3 июня 2010 г.). – С. 125.

138. **Махмуд** А.М. Влияние технологических параметров получения покрытий из нитрида титана на их износостойкость // Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка ФЕЕ-2011» (Суми, 18 – 22 квітня 2011 р.). – С. 123.

139. Погребняк А.Д. Особенности структурного состояния и механические свойства покрытия ZrN Zr(Ti)-Si-N, полученных ионно-плазменным методом / Погребняк А.Д., Соболев А.Д., Береснев В.М. [и др.] // ПЖТФ. – 2009. – Т. 35. – Выпуск 19.– С. 103-110.

140. Береснев В.М. Термическая стойкость фазового состава, структуры и напряженного состояния ионно-плазменных конденсатов системы Zr-Ti-Si-N / Береснев В.М., Соболев О.В., Погребняк А.Д., Турбин П.В., Литовченко С.В. // ЖТФ. – 2010. – Т. 80, № 6. – С. 116-121.

141. Pogrebnjak A.D. Phase composition thermal stability, physical and mechanical properties of superhard on base Zr-Ti-Si-N nanocomposite coatings / Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M., Sobol O.V. Turbin P.V. Kirik G.V. Spypilenko

A.P. Makhmudov N. A. Il'yashenko M.V. Kaverin M.V. Tashetov M.Y. Pshyk A.V. // Nanostructured Materials and Nanotechnology IV: Ceramic Engineering and Science Proceedings – 2010. – Vol. 31, No 7. – P. 127-138.

142. Гамуля Г.Д. Триботехнические свойства материалов, предназначенные для работы в экстремальных условиях / Гамуля Г.Д., Островская Е.Л., Юхно Т.П. // Порошковая металлургия .- 2001.-№3-4. - С.47-52.

143. Трение и изнашивание при высоких температурах (под общ. ред. А.П. Семенов. М.: Наука, 1983.

144. Польцер Г. Внешнее трение твердых тел, диссипативные структуры и самоорганизация / Польцер Г., Эбиленг В., Фирковский А. // Трение и износ. – 1989. – Т.9, №1. – С.12–16.

145. Beresnev V.M. Triboengineering properties of nanocomposite coatings Ti-Zr-Si-N deposited by ion plasma method / V.M. Beresnev, V.M. Kaverin, A.M. **Mahmud**, M.Yu. Smolyakova, D.A. Kolesnikov, G.V. Kirik, F.F. Komarov, V.V. Grudnitskii, U.S. Nemchenko // J. of Friction and Wear. – 2012. – Vol. 33, No. 3. – P. 167-173.