

УДК 539.32, 548.735, 539.531
№ держреєстрації 0116U002621
Інв. №

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет
(СумДУ)
40007, м. Суми, вул. Римського-Корсакова, 2, тел. (0542) 334108

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи
д-р фіз.-мат.наук, проф.
_____ А.М. Черноус

ЗВІТ
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

**ФІЗИЧНІ ОСНОВИ ФОРМУВАННЯ СКЛАДУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ
НАНОСТРУКТУРНИХ БОРИДНИХ, НІТРИДНИХ ТА БОРИДОНІТРИДНИХ
ПЛІВОК ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ У
МАШИНОБУДУВАННІ**

(проміжний)

Начальник НДЧ
канд. фіз.-мат.наук, с.н.с.

Д.І. Курбатов

Керівник НДР
д-р фіз.-мат.наук, проф.

О.Д. Погребняк

2017

Рукопис закінчено 22 грудня 2017 р.

Результати роботи розглянуто науковою радою СумДУ протокол від 28 грудня
2017 р. № 4

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР д-р фіз.-мат.наук, професор	_____	О.Д. Погребняк (вступ, висновки)
	(22.12.2017)	
Відповідальний виконавець д-р фіз.-мат.наук, доц.	_____	О.А. Гончаров (розділ 1)
	(22.12.2017)	
Виконавці: Старш. наук. співроб.	_____	С.В. Марченко (підрозділ 2.1)
	(22.12.2017)	
Старш. наук. співроб.	_____	А.М. Юнда (підрозділ 2.2)
	(22.12.2017)	
Старш. наук. співроб.	_____	К.О. Дядюра (підрозділ 2.3)
	(22.12.2017)	
Мол. наук. співроб.	_____	О.С. Кривець (підрозділ 2.4)
	(22.12.2017)	
Мол. наук. співроб.	_____	С.А. Гончарова (підрозділ 2.5)
	(22.12.2017)	
Мол. наук. співроб.	_____	Я.М. Литвиненко (підрозділ 3.1)
	(22.12.2017)	
Мол. наук. співроб.	_____	В.М. Рогоз (підрозділ 3.2)
	(22.12.2017)	
Інженер 2 кат.	_____	О.Д. Міхалєв (підрозділ 3.3)
	(22.12.2017)	
Інженер	_____	І.В. Шелест (підрозділ 3.4)
	(22.12.2017)	
Старший технік	_____	С.О. Борьба-Погребняк (підрозділ 3.5)
	(22.12.2017)	
Лаборант	_____	І.М. Шахова (підрозділ 3.4)
	(22.12.2017)	
Лаборант	_____	Д.Ю. Юрченко (підрозділ 3.5)
	(22.12.2017)	

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 45 с., 8 табл., 16 рис., 30джерел.

АДГЕЗІЯ, БАГАТОКОМПОНЕНТНІ ПОКРИТТЯ, БОРИДИ,
НІТРИДИ, ТВЕРДІСТЬ, ТРИБОЛОГІЯ

Об'єкт дослідження – системи нітридів та боридів перехідних металів з примусовим фазовим розподілом, та фізико-хімічні процеси, що обумовлюють формування та зміну фазового складу, структури і функціональних властивостей покриттів, одержаних вакуумним випаровуванням.

Мета роботи – дослідження закономірностей формування складу та властивостей наноструктурних нітридних, боридних та боридонітридних плівок перехідних металів з заздалегідь заданими фізико-механічними та трибологічними властивостями.

Предмет дослідження – формування структури, складу та властивостей плівок боридів, нітридів та боридонітридів перехідних металів; систематизація фізико-механічних властивостей в залежності від структурного стану; з'ясування впливу термічного відпалювання на нанотвердість та трибологічні властивості отриманих покриттів.

У даному звіті, який є проміжним по темі «Фізичні основи формування складу та властивостей наноструктурних боридних, нітридних та боридонітридних плівок перехідних металів для застосування у машинобудуванні», основна частина складається з 3-х розділів. У них відображені результати роботи над виконанням теми протягом одного календарного року.

ЗМІСТ

.....	С.
ВСТУП	6
1 ВПЛИВ ТЕПЛОВОГО ПОЛЯ ПРИ ВИПРОБОВУВАННЯХ У ВИРОБИЦТВІ.....	8
2 МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ	12
2.1 Багатоелементні нітридні покриття (ZrTiNb)N, (ZrTiCrNb)N, (ZrTiCrNbSi)N.....	12
2.2 Багатоелементні нітридні покриття (TiAlSiY)N та (TiAlSiY)N/TiCrN14	
2.3 Диборидні покриття перехідних металівTiB ₂ , HfB ₂ , CrB ₂ , TaB ₂	15
2.4 Багатошарові покриття (Mo/TiSi)N	16
2.5 Нанокompозитні покриття Nb-Si-N	17
3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	18
3.1 Структура та фізико-механічні властивості (ZrTiNb)N, (ZrTiCrNb)N, (ZrTiCrNbSi)N.....	18
3.2 Структура та фізико-механічні властивості покриттів (TiAlSiY)N та багатошарових систем (TiAlSiY)N/TiCrN	23
3.3 Структура та фізико-механічні властивості диборидівTiB ₂ , HfB ₂ , CrB ₂ , TaB ₂	28
3.4 Вплив високотемпературного відпалу на структуру та властивості (Mo/TiSi)N.....	32
3.5 Вплив високотемпературного відпалу на фізико-механічні властивості Nb-Si-N	35
ВИСНОВКИ.....	40
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	42

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АЕ – акустична емісія;

КТ – коефіцієнт тертя;

ПЕМ - просвічуючий електронний мікроскоп;

РЕМ - растровий електронний мікроскоп;

РФА – рентгено-фазовий аналіз;

$T_{\text{п}}$ – температура підкладки під час осадження;

$I_{\text{д}}$ – струм дуги;

$L_{\text{С1..5}}$ – критичне навантаження етапів руйнування покриття під час трибологічного дослідження

P_{N} – тиск азоту в камері під час осадження;

$U_{\text{п}}$ – напруга на підкладці під час осадження;

ВСТУП

Розробка та впровадження захисних нітридних та боридних покриттів на сьогоднішній день пройшли декілька етапів. Перший - це формування класичної теорії легування, на основі первинного головного складу, який задовольняє початкові вимоги стосовно функціональних характеристик та впровадження легуючих домішок для вторинних властивостей (вмістом менше 5 ат.%) [1-2]. Другий етап полягає у створенні багатокомпонентних покриттів, що привернули увагу промислових галузей завдяки унікальній комбінації структурних характеристик та виняткових механічних властивостей. Для одержання покриттів із високими характеристиками і новими функціональними можливостями були запропоновані високоентропійні сплави (ВЕС) [3-6]. У системі ВЕС існує п'ять або більше елементів в еквімолярному співвідношенні, де концентрація кожного елемента становить від 5 до 35 ат.%. Високоентропійний ефект означає, що утворення неупорядкованих твердих розчинів забезпечується збільшенням внеску конфігураційної ентропії до ентропії змішування внаслідок збільшення складових елементів. Відповідно до принципу Больцмана, при зростанні ентропії змішування вільна енергія змішування досягає найнижчих значень, що робить твердий розчин більш стабільним, особливо при підвищених температурах. Нітридні плівки на основі високоентропійних сплавів демонструють підвищення функціональних властивостей, таких як відмінні механічні характеристики, стійкість до окислення та зносостійкість.

Це дослідження описує аналіз фазової стійкості боридонітридних покриттів з різною кількістю складових елементів, що призведе до більш глибокого розуміння складного взаємозв'язку між мікроструктурою та механічними властивостями багатокомпонентних покриттів. Для цих досліджень вибрано елементи перехідних металів V та VI групи: Ti, Cr, Zr, Nb, Si, Al, Y, Hf, Ta, що сформовані у багатокомпонентні нітриди та

дибориди з метою одержання захисних покриттів методом іонно-плазмових технологій.

Це дослідження зосереджується на вивченні наноструктур складних плівок боридів, нітридів та боридонітридів перехідних металів. Розглянуто морфологію, структурно-фазовий склад та вплив умов осадження і високотемпературного відпалу на фізико-механічні, трибологічні властивості. Систематизація отриманих результатів та виокремлення закономірностей формування структури і властивостей обраних покриттів забезпечили нове уявлення про поведінку захисної поверхні в екстремальних умовах. Окремо представлено дослідження термічної стабільності та зносостійкості плівкових покриттів для ріжучого інструменту. Проведена робота дає можливість подальшого моделювання наноструктур для оптимізації режимів у виробництві.

1 ВПЛИВ ТЕПЛОВОГО ПОЛЯ ПРИ ВИПРОБОВУВАННЯХ У ВИРОБИЦТВІ

На сьогоднішній день зростання промислового виробництва і конкурентоспроможності на ринку змушують компанії прагнути до безперервного вдосконалення виробничих процесів шляхом впровадження нових технологій.

Оскільки в сучасній промисловості, час один з найбільш важливих факторів, що впливають на вартість виробництва, тому існує велика потреба скоротити тривалість виробництва, зокрема, за рахунок скорочення часу та кількості операцій по механічній обробці без надмірного підвищення до вартості інструмента. Працездатність технологічної системи в першу чергу залежить від якості застосовуваного інструмента, оскільки швидкість зносу інструменту значно вище, ніж швидкості зносу деталей і вузлів верстатів. Роль інструменту ще більше зростає при операціях механічної обробки, що характеризуються підвищеними теплосиловими навантаженнями, а саме: при високошвидкісному різанні, обробці деталей із загартованих, корозійностійких, жароміцних сталей і сплавів, а також різних композиційних матеріалів. На жаль, поки що не створено універсальні інструментальні матеріали, які змогли б забезпечити високі експлуатаційні показники (в першу чергу стійкість) металообробного інструменту при різному характері умов його експлуатації, а можливості використовуваних в машинобудуванні інструментальних матеріалів багато в чому вичерпані. Оскільки створення нового матеріалу - дуже дорогий процес, часом розтягується на десятиліття, сьогодні у всьому світі дуже активно розвивається напрямок, пов'язаний з поліпшенням властивостей поверхневих шарів ріжучих інструментів, виготовлених з традиційних матеріалів.

Цей підхід заснований на тому, що при самих різних умовах роботи інструменту у всіх випадках найбільш навантаженим виявляється його поверхневий шар і в першу чергу саме його властивості визначають

працездатність інструменту в процесі механічної обробки. Практична реалізація описаного підходу досягається різними методами зміцнюючої обробки, зокрема нанесенням покриттів (хімічними, фізичними та іншими способами) і модифікацією властивостей поверхні і поверхневого шару інструменту (хіміко-термічної, деформаційної обробкою і іншими способами).

Відомо, що нанесення зносостійких покриттів на основі нітридів і боридів тугоплавких сполук, широко використовуються для зниження інтенсивності зносу ріжучого інструменту [7-9]. Використання захисних покриттів на швидкорізальних сталях знижує величину зносу, за рахунок уповільнення рекристалізаційних процесів в матеріалі інструменту, а також за рахунок зменшення потужності теплового потоку, який впливає на ріжучий інструмент [10]. Їх застосування дозволяє істотно збільшити ресурс роботи (стійкість) металообробного інструменту і комплексно реалізувати сучасні напрямки вдосконалення металообробного виробництва: підвищення продуктивності обробки, точності і якості оброблюваних деталей і ін.

Дослідження фізичних явищ в процесі різання металів дозволяють отримати дані для вибору інструменту і оптимізувати режими механічної обробки. Використання результатів досліджень на виробництві дає можливість здійснювати якісну обробку заготовок з меншими витратами при високій продуктивності. При обробці металів різанням генерується висока температура. Передача тепла в процесі різання є дуже складним процесом, оскільки зі збільшенням температури змінюються фізичні і механічні характеристики металевих конструкцій. Температура діє на робочу поверхню, безпосередньо впливає на знос інструменту, обмежує застосування більш швидкісних режимів різання і, отже, обмежує максимальні умови продуктивності і термін служби інструменту.

Джерелом утворення тепла при різанні металів є перетворення роботи різання в теплоту (приблизно 85-90%). Решта роботи витрачається на спотворення кристалічної решітки. Зі збільшенням кількості теплоти зростає

температура в зоні різання, яка є основним чинником, що визначає процес різання. Від неї залежить сила тертя, сила різання, знос інструменту.

Існує багато експериментальних методів вивчення генерації та передачі тепла в процесах механічної обробки:

- 1) калориметрический метод;
- 2) метод штучної термопари;
- 3) метод напівштучної термопари;
- 4) метод природної термопари;
- 5) метод двох різців;
- 6) оптичний метод;
- 7) метод температурних фарб.

В результаті математичної обробки експериментальних даних отриманих вищевказаними методами різними дослідниками запропонований ряд аналітичних і емпіричних формул для розрахунку температури в зоні різання.[11] Структура емпіричних формул залежить від числа врахованих факторів, що визначають вплив на величину температури в зоні різання. Численні дослідження залежності температури від різних факторів показують, що температура в зоні різання залежить від фізико-механічних властивостей оброблюваного матеріалу, режиму різання, геометрії ріжучого інструменту і багатьох інших умов.

Загальна залежність температури різання при випробовуванні має вигляд:

$$\theta = C_{\theta} \frac{v^{0.4} s^{0.24} t^{0.1} (\sin \varphi)^{0.26}}{K^{0.09} r^{0.11} F^{0.06}} \quad (1)$$

де θ - температура в зоні різання, °С; C - константа, що враховує умови різання; v - швидкість різання, м/хв; s - подача, мм/об; t - глибина різання, мм; φ - головний кут в плані, °; $K = t/s$ - відношення глибини різання до подачі; r - радіус заокруглення вершини різця, мм; F - площа перетину різця, мм².

Формула (1) враховує більшість факторів, що впливають на температуру різання. Так як параметри описують геометрію різця - ϕ , r і F є константами для конкретного різця, то їх можна включити в константу C_θ . З огляду на те, що величина K є відношенням $t_{кс}$ можна записати формулу (1) у спрощеній формі:

$$\theta = C_\theta v^{0.4} s^{0.24} t^{0.1} \quad (2)$$

З формули (2) видно, що найбільший вплив на температуру в зоні різання надає швидкість різання v , в меншій мірі впливає подача s , ще менше вплив - глибина різання t .

У зв'язку зі значним збільшенням потужності обчислювальних машин для дослідження впливу захисних покриттів на інструмент використовується математичне моделювання теплових процесів, що відбуваються при механічній обробці металів, так як для проведення експерименту потрібно набагато більше часу і ресурсів [11-15].

2 МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Багатоелементні нітридні покриття (ZrTiNb)N, (ZrTiCrNb)N, (ZrTiCrNbSi)N

Покриття наносяться на шліфовані підкладки (матеріал - сталь 12×18Н9Т, А570) шляхом вакуумного дугового осадження за допомогою установки "Булат-6". Цілі сплави Zr-Ti-Nb (Zr -35 при%, Nb - 35 на%, Ti-30 на%), Zr-Ti-Cr-Nb (Cr - 37,39%, Zr - 27,99 на%, Nb - 22,30%, Ti - 12,32%) і Zr-Ti-Cr-Nb-Si (Cr-17,08%; Zr - 30,19%; Nb- 9,67%; Ti - 39,96%; Si - 3,1%) були виготовлені за допомогою електронно-променевого плавлення. Осадження N покриттів (Zr-Ti-Nb)N, (Zr-Ti-Cr-Nb)N та (Zr-Ti-Cr-Nb-Si)N здійснювалось в атмосфері N₂, тиск робочого газу змінювався від 0,05 до 0,7 Па, з контрольованою зміною потенціалу підкладки від -100 до -200 В, підкладки нагрівали до температури 450 °С перед осадженням. Відстань між підкладками та катодом становила 250 мм. Товщина покриттів N (Zr-Ti-Nb) N та (Zr-Ti-Cr-Nb) N становила 4 та 6,2 - 6,8 мкм, відповідно. Параметри осадження N покриттів (Zr-Ti-Nb) N, (Zr-Ti-Cr-Nb) N та (Zr-Ti-Cr-Nb-Si) N представлені в таблиці 1.

Таблиця 1 - Параметри осадження N (Zr-Ti-Nb) N, (Zr-Ti-Cr-Nb) N та (Zr-Ti-Cr-Nb-Si) N покриттів

№	Матеріал катоду	I, A	P _N ,	U, B
1	Zr-Ti-Nb	95	0.05	-100
2	Zr-Ti-Nb	95	0.5	-100
3	Zr-Ti-Cr-Nb	110	0.3	-100
4	Zr-Ti-Cr-Nb	110	0.7	-100
5	Zr-Ti-Cr-Nb	110	0.3	-200
6	Zr-Ti-Cr-Nb	110	0.7	-200
7	Zr-Ti-Cr-Nb-Si	110	0.3	-100
8	Zr-Ti-Cr-Nb-Si	110	0.3	-200

Хімічний склад і морфологія покриттів була досліджена за допомогою скануючої електронної мікроскопії/енергетично-дисперсійної рентгенівської спектроскопії (SEM/EDX) JEOL JSM-6610 LV та JEOL 7001TTLS з напругою 15-20 кВ. Кристалічну структуру та фазовий склад аналізували методом рентгенівської дифракції (XRD), використовуючи дифрактометри D8 ADVANCE і DRON-4. Зразки рентгенівського випромінювання були взяті в режимі точка-точка сканування з кроком сканування $2\theta = 0,02 \dots 0,2^\circ$ у діапазоні кутів $25 \dots 90^\circ$. Дослідження структури (Zr-Ti-Cr-Nb)N покриттів проводили за допомогою електронного мікроскопу JEOL JEM2100.

Вивчення механічних характеристик (твердості) нітридних покриттів проводилось на твердометрі DM-8. Відбитки були зроблені на відстані 1,0 мм один від одного, десять вимірювань для кожного зразка. Модуль нанотвердості та пружності вимірювали за допомогою наноіндентора Берковича (Hysitron TI 950 TriboIndenter), максимальне навантаження становило 10 000 мкН, значення розраховано за стандартним методом Олівера-Фарра.

Для вимірювання адгезії (Zr-Ti-Cr-Nb)N, (Zr-Ti-Cr-Nb)N і (Zr-Ti-Cr-Nb)N використовувався скретч-тестер REVETEST (CSM Instruments). Для отримання достовірних результатів були зроблені дві подряпини на поверхні покриття. Поверхнева морфологія подряпин досліджувалася за допомогою скануючого електронного мікроскопа FEI Nova NanoSEM450. Досліджуваний процес руйнування покриття умовно складав 5 етапів. Критичне навантаження, що відповідає моменту появи перших шевронних тріщин у нижній частині подряпин, визначалася як L_{C1} ; L_{C2} - розвиток шевронних тріщин у нижній частині подряпин; L_{C3} —відшаровування покриття; L_{C4} - локальне стирання ділянок покриття; L_{C5} - пластичне стирання покриття на підкладці, втрата міцності на адгезію.

2.2 Багатоелементні нітридні покриття (TiAlSiY)N та (TiAlSiY)N/TiCrN

Зразки з покриттями були отримані вакуумно-дуговим методом на модернізованій установці «Булат-6». Для нанесення багатошарових покриттів виготовлені катодаи таких складів: Ti - 58 ат.%; Al - 38 ат.%; Si - 3 ат.%, Y – 1 ат.%, Ti - 62 ат.%; Cr - 38 ат.%. Катоди спікаються на установці іскрового плазмового спікання SPS 25-10. Тиск робочої (азотної) атмосфери при осадженні (P_N) становив $4,5 \cdot 10^{-3}$ Торр. Покриття осаджувалися на поверхню зразків зі сталі 12X18H10T протягом 2 годин. Це дозволяло отримувати покриття із загальною товщиною близько 9 мкм. Осадження здійснювалося як в одношаровому, так і в багатошаровому варіантах. В останньому випадку покриття були отримані шляхом випаровування двох катодів (TiAlSiY і TiCr) з фіксованим часом зупинки підкладки на 10, 20 або 40 секунд біля кожного з двох катодів. В процесі осадження на підкладки подавався постійний від'ємний потенціал $U_{зм}$ величиною -50, -200 або -500 В. Струм дуги (I_d) для обох типів катодів становив 100 А, а струм фокусування - 0,5 А. Основні дослідження проведені для покриттів, отриманих при потенціалі $U_n = -200$ В; умови осадження наведені в таблиці 2 (в разі режиму 5 використовувався підшар з титану, товщиною 50 нм).

Таблиця 2 – Матеріал катодів та параметри осадження покриттів загальною товщиною 9 мкм

№ серії	Матеріали катодів	$U_{зм}$, В	Час осадження шару, с	Кількість шарів
1.	TiAlSiY	200	5400	Одношарове
2.	TiAlSiY з підшаром Ti	200	5400	Одношарове
3.	TiAlSiY/TiCr	200	10	533
4.	TiAlSiY/TiCr	200	20	270
5.	TiAlSiY/TiCr	200	40	135

Структурно-фазовий аналіз проводився на установці ДРОН-4 методом рентгенівської дифрактометрії в випромінюванні $\text{Cu-K}\alpha$. Для монохроматизації реєстрованого випромінювання застосовувався графітовий монохроматор, встановлений перед детектором. Вивчення фазового складу, структури (текстури, субструктури) проводилися з використанням традиційних методик рентгенівської дифрактометрії шляхом аналізу положення, інтенсивності та форми профілів дифракційних рефлексів. Для розшифровки дифрактограм використовувалися таблиці міжнародного центру дифракційних даних PowderDiffractionFile.

Твердість покриттів вимірювалася методом мікроіндентування за допомогою алмазної пірамідки Віккерса в якості індентора при навантаженнях 50 мДослідження проводилося на приладі 402MVD фірми Instron Wolpert Wilson Instruments.

Елементний склад покриттів вивчався з використанням електронно-іонного скануючого мікроскопу Quanta200 3D, топографія поверхні досліджувалася на скануючому мікроскопі Nowa NanoSEM 450.

Для визначення адгезійної міцності, стійкості до подряпин використовувався скретч-тестер Revetest (CSM Instruments). Одночасно реєструвалися інтенсивність сигналу акустичної емісії, коефіцієнт тертя і глибина проникнення індентора, а також величина нормального навантаження. Для отримання достовірних результатів на поверхню кожного зразка з покриттям наносилось по три подряпини.

2.3 Диборидні покриття перехідних металів TiB_2 , HfB_2 , CrB_2 , TaB_2

Тонкі плівки диборидів перехідних металів отримували методом ВЧ-магнетронного розпилення (13.56 МГц) при тиску аргону 0.56-0.64 Па, при постійній потужності генератора рівною 500 Вт, і при різних прикладених потенціалі зміщення і температурі підкладки. В якості мішеней використовували диски діаметром 120 мм. Товщину плівок контролювали

методом багатопроменевої інтерферометрії за допомогою інтерферометра МП-4, вона змінювалася від 1 до 2 мкм. Структуру і фазовий склад покриттів досліджували на дифрактометрі ДРОН-3 в $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні (Ni-фільтр). Розрахунок розміру нанокристалітів проводили за методом апроксимації. Механічні випробування проводили на нанотвердомері NanoIndenter II фірми "MTS Systems Corporation" (USA) індентором Берковича. Твердість і модуль пружності знаходили при аналізі кривої розвантаження індентору за стандартним методом.

2.4 Багатошарові покриття (Mo/TiSi)N

Зразки були виготовлені методом вакуумно-дугового осадження на модернізованій установці Булат-6. Тиск в робочій камері при осадженні був $P_N = (0,6-5,0)$ Па. Осадження покриттів здійснювалось з двох джерел (Mo та Ti + Si) при безперервному обертанні зразків, закріплених на підкладках зі швидкістю 8 об/хв, що дозволило отримати шар з товщиною ~ 7 нм із загальною кількістю шарів 960 (або 480 двошарових періодів). Загальний час нанесення покриття становив близько 1 години. У процесі осадження на підкладки подається постійний від'ємний потенціал $U_{\text{п}} = -100$ В і -200 В. Високотемпературні відпали проводили при температурі 750°C протягом 1 години у вакуумній печі VNT 8/22-GR Nabertherm GmbH.

Фазовий та структурний аналіз проводили за допомогою рентгенівської дифрактометрії у випромінюванні $\text{Cu-K}\alpha$ на установці DRON 4. Твердість покриттів вимірювалася за допомогою методу Віккерса при навантаженні на відступ 50 г за допомогою твердометра DM 8. Елементний склад покриттів отримано шляхом аналізу спектрів характерного рентгенівського випромінювання, яке генерується електронним пучком в скануючому електронному мікроскопі FEI NovaNanoSEM 450. Спектри були взяті з використанням енергетичного дисперсійного рентгенівського спектрометра PEGAS (Компанія EDAX), який вбудовано в мікроскопі.

2.5 Нанокompозитні покриття Nb-Si-N

Покриття на базі NbN осаджувались на дзеркально відполіровану пластину Si (100) методом незбалансованого DC магнетронного розпилення. Для осадження використовувались мішені Nb (99,9%, Ø72×4 мм), Si(99.999%, Ø72×4 мм). Двогранний кут між ділянками мішені складав близько 45°. Відстань між мішенню та тримачем підкладки складала 8 см. Підкладки з кремнію були очищені за допомогою ультразвуку, перед тим як вони були розміщені до вакуумної камери. Крім того, перед осадженням, підкладки були протравлені у водневій плазмі у вакуумній камері протягом 5 хвилин. Параметри осадження зразків приведено у таблиці 3.

Таблиця 3 – Параметри осадження Nb-Si-N

Тип катоду	Nb+ Si
Температура осадження T_p , °C	350
Напруга зміщення U_p , В	- 40; - 70
Швидкість потоку аргону F_{Ar} , см ³ /хв	40
Швидкість потоку азоту F_{N_2} , см ³ /хв	13
Тиск у камері P_N , Па	0,17
Струм на мішені ніобію I_{Nb} , мА	150
Струм на мішені кремнію I_{Si} , мА	100

Визначення фазового складу зразка та переважного напрямку формування кристалічної ґратки, а також типів кристалічної ґратки покриття здійснювалось рентгенівською дифрактометриєю на приладі GBC EMMA з камерою для високотемпературних досліджень та DRON-3M (BrukerAdvanced 8) в Cu-K α випромінюванні. Дослідження поверхні покриттів та рентгеноспектральний аналіз проводився в камері скануючого електронного мікроскопу JEOL 7001F (SEI детектор) за допомогою EDX-приставки. Твердість по Кнупу (H_K) визначалася за допомогою твердо метра Micromet 2103 BUEHLERLTD при навантаженні 100 мН.

3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1 Структура та фізико-механічні властивості $(\text{ZrTiNb})\text{N}$, $(\text{ZrTiCrNb})\text{N}$, $(\text{ZrTiCrNbSi})\text{N}$

На рисунку 1 показані зображення поверхонь і злам нітридного покриття $(\text{Zr-Ti-Nb})\text{N}$. Вивчення морфології поверхні показує, що осадження покриттів призводить до збільшення шорсткості поверхні (від 0,09 до 0,42 мкм) за рахунок краплинної складової потоку плазми. З зображення поперечного перерізу на рисунку 1,б покриття показана стовпчаста структура, що характерна для матеріалів отриманих вакуумно-дуговим осадженням. Слід зазначити наявність дефектів мікропорожнин та тріщин.

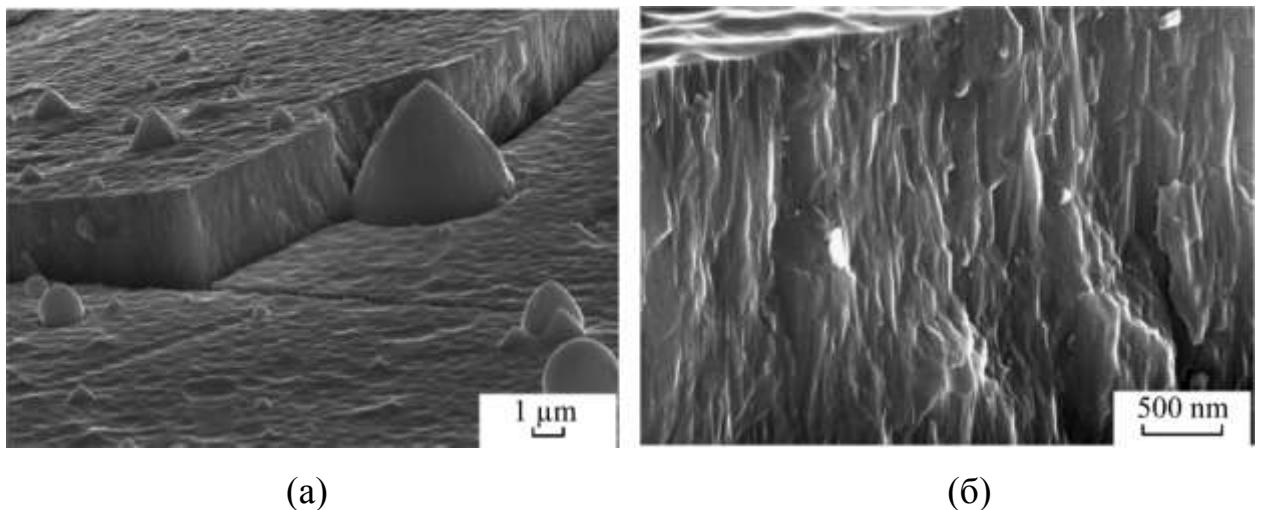


Рисунок 1- Зображення злому покриттів $(\text{Ti-Zr-Nb})\text{N}$ отриманих при тиску азоту $P_{\text{N}}=0,5\text{Па}$

Концентрація різних елементів у всіх покриттях був близький до концентрації елементів у мішені розпилення. На рисунку 2 показані спектри РФА покриттів $(\text{Zr-Ti-Nb-Cr})\text{N}$ та $(\text{Zr-Ti-Nb-Cr-Si})\text{N}$. Аналіз спектру рентгенівського дифрактометра показує, що визначальна фазова композиція - це фаза з гранецентрованою кубічною решіткою. З підвищенням тиском реакційного газу (від 0,05 до 0,5 Па) характерним є зміцнення піків сімейства площин $\{111\}$, що визначається збільшенням досконалості переважної

орієнтації росту кристалітів з перпендикулярною віссю [111] до площини поверхні. Виявлено, що розмір кристалітів збільшується з 10 нм при найнижчому тиску, до 0,05-63 нм при максимальній робочій напрузі 0,5 Па.

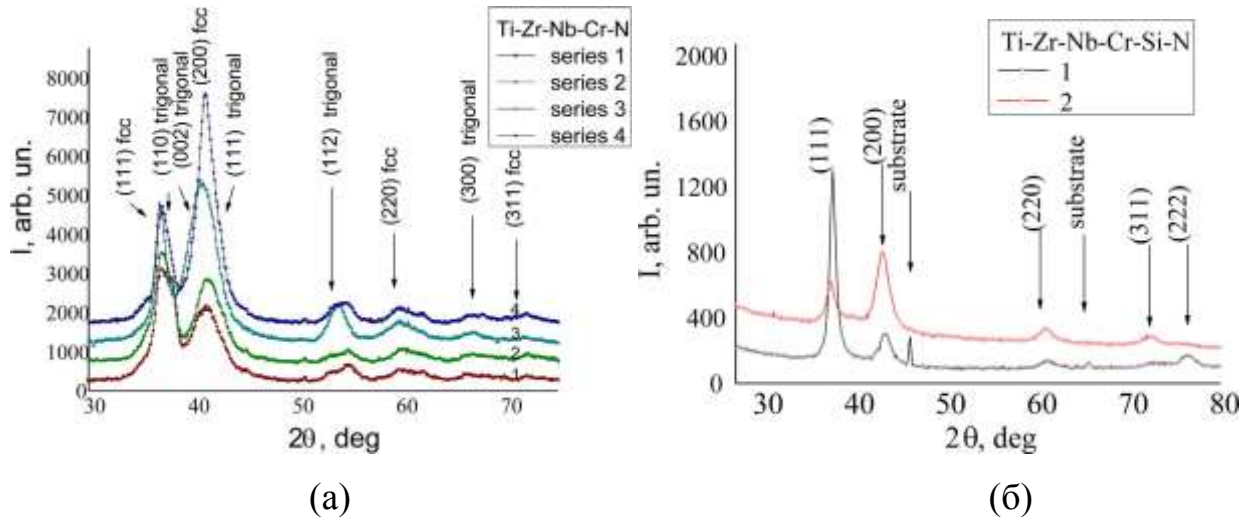


Рисунок 2 - Спектри XRD нітридних плівок отримані при різних значеннях P_N та U_n : а) (Zr-Ti-Cr-Nb)N; б) (Zr-Ti-Cr-Nb-Si)N

Фазовий аналіз покриттів (Zr-Ti-Cr-Nb)N показав наявність фази TiNGЦК ($a = 0,243$ нм, $a_{\text{tab}} = 0,244$ нм) та модифікації Cr_2N (просторова група $R\bar{3}1m$, $a = 0,4800$ нм, $c = 0,4472$ нм) (рис. 2а). Зі спектрів XRD виявлено, що потенціал зміщення сильно впливає на зміну орієнтації з (111), до змішаних фаз (111) та (200), і появи (112) і (300) рефлексів на високих кутах (Cr_2N , тригональна фаза). Розмір зерен покриттів нітриду (Zr-Ti-Cr-Nb)N становить приблизно 5,5 нм при різних значеннях потенціалу зміщення, що означає, що плівки мають дуже тонкі нанокристалічні структури. Це твердження підтверджено результатами електронної мікроскопії та дифракційних досліджень. Як видно з рисунку 3, перехідні метали системи Zr-Ti-Cr-Nb при конденсації утворюють покриття з тонкодисперсною структурою. В електронно-дифракційних моделях спостерігаються кільця фаз ГЦК.

На рисунку 2б показано спектри XRD плівок (Zr-Ti-Nb-Cr-Si)N, нанесених при $P_N = 0,3$ Па та $U_n = -100$ В і -200 В. Для даної серії покриттів

XRD спектр відповідає пікам (111), (200), (220), (222) та (311) структури ГЦК фази B1(NaCl). Добре відомо, що нанокompatитні покриття типу TiSiN характеризуються утворенням аморфних (Si_3N_4)/кристалічних (TiN) композиційних структур. Нітрид Si_3N_4 , має низьку розчинність у структурі ГЦК, і в процесі осадження може відбуватися термодинамічна сегментація. Слід зазначити, що відповідний вміст Si для досягнення шару (Si_3N_4) навколо кожного зерна TiN дорівнює 5-12 ат.%, хоча точна кількість змінюється залежно від середнього розміру зерна [16].

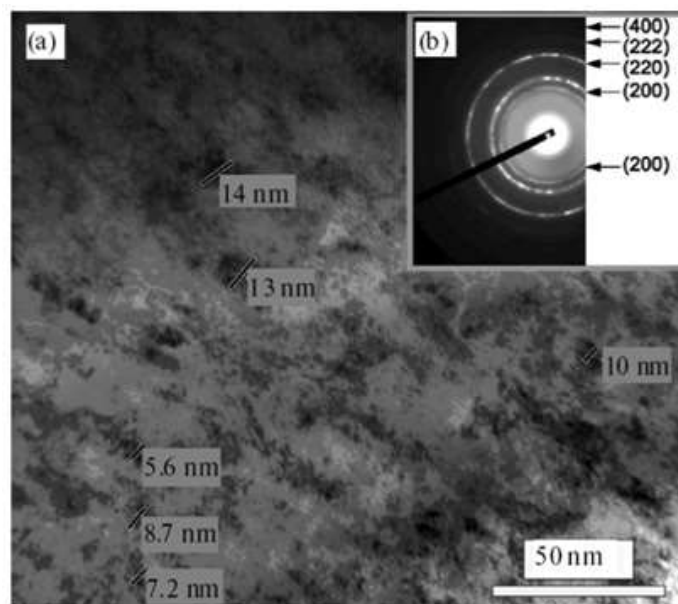


Рисунок 3 - Зображення покриття $(\text{Zr-Ti-Cr-Nb})\text{N}$, одержане за допомогою ПЕМ: а) світлопольне зображення; б) мікродифракційна картина.

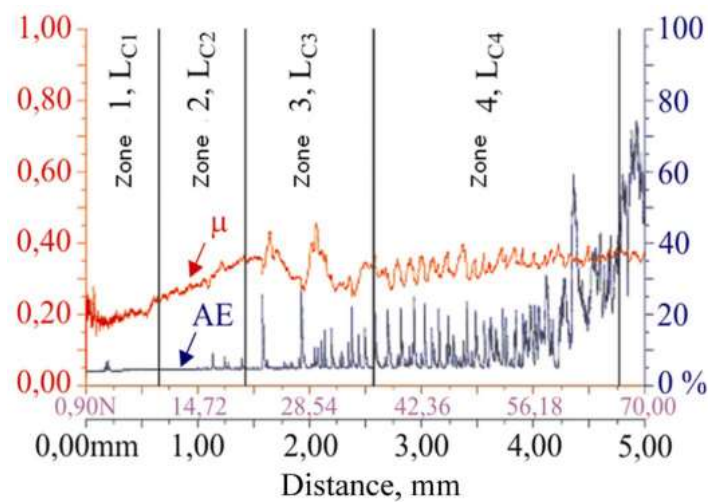
У даному випадку, навіть якщо існуючі системи містять кілька незмішаних нітридів, наприклад, TiN та Si_3N_4 (у малій концентрації), лише чітка ідентифікація однієї ГЦК-фази в плівці (Рис. 3). Формування фази нітридів ГЦК пов'язане з високоентропійним ефектом змішування та обмеженою дифузійною кінетикою, в якій атоми не можуть досягти їх стабільної конфігурації [17]. Було виявлено, що зі збільшенням потенціалу зміщення на підкладці позиції піків XRD зміщуються на нижчі кути (див. рис. 2б). Одним із пояснень цього ефекту є збільшення параметрів решітки

(Zr-Ti-Cr-Nb-Si)N покриттів за рахунок утворення пар Френеля, а саме параметри решітки поступово збільшуються з 0,4332 нм при потенціалі зміщенні -100В до 0,4337 нм при зміщенні -200 В.

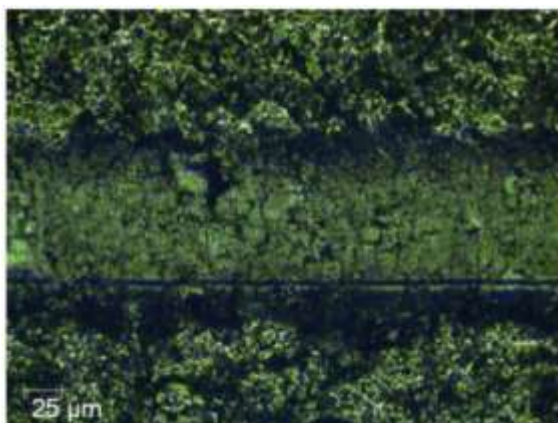
В результаті вимірювання механічних характеристик, зокрема твердості максимальне значення твердості для (Zr-Ti-Nb)N досягає 44,5 ГПа. Твердість для покриттів (Zr-Ti-Cr-Nb)N, нанесених при $U_{зм} = -100$ В становить 30,9 ГПа і підвищується до 38,8 ГПа, при $U_{зм} = -200$ В. Слід зазначити, що покриття, отримані при меншому вмісті азоту, мають нижчу твердість. Коли P_N збільшено до 0,7 Па, зростання твердості пояснюється утворенням більших об'ємів міцних зв'язків Me/N, присутніх у плівках. Крім того, висока твердість може бути пов'язана з високим вмістом Cr_2N фази. Для покриттів (Zr-Ti-Cr-Nb-Si)N, які осаджуються при $P_N = 0,3$ Па та $U_{зм} = -100$ В, твердість становить 29 ГПа, а модуль пружності - 291 ГПа. Зі збільшенням потенціалу зміщення до -200 В, твердість та модуль пружності тановлять 24 ГПа та 254 ГПа, відповідно. Одним із пояснень зменшення твердості є надмірне бомбардування іонів, внаслідок чого покриття стають менш текстурованими, зі включенням додаткових фаз.

Результати досліджень адгезійної міцності, стійкості до подряпин (Zr-Ti-Cr-Nb)N покриттів, показано на рисунку 4. На рисунку 4а) показана крива зміни акустичної емісії (АЕ), спостерігається монотонне проникнення індентора в покриття, поява першої тріщини (навантаження до 15,21 Н); коефіцієнт тертя (μ) збільшується, але сигнал акустичного випромінювання залишається незмінним. При збільшенні навантаження, відбувається поява шевронних та діагональних тріщин, що призводить до збільшення коефіцієнта тертя до значення 0,3. При навантаженні до 14 Н амплітуда сигналу акустичного випромінювання різко зростає, і її значення залишається на тому ж рівні до кінця випробування. Після цього, при збільшенні навантаження до 62 Н, відбувається стирання покриття до матеріалу підкладки. Традиційно процес руйнування покриттів при нанесенні подряпин можна розділити на чотири етапи. При навантаженні діапазоном 0,9-9,89 Н

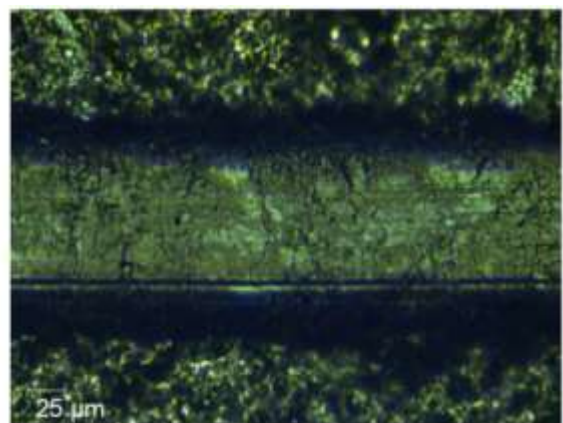
(L_{C1}) відбувається монотонне проникнення індентора в покриття: коефіцієнт тертя дещо збільшує сигнал акустичного випромінювання. Коли навантаження індентора становить 15,81 Н (L_{C2}) останній повністю занурює у покриття (рис. 4б,в), коефіцієнтом тертя дорівнює 0,35. При подальшому збільшенні навантаження (L_{C3}) відбувається відшаровування матеріалу. Порівняльний аналіз показав, що покриття (Zr-Ti-Cr-Nb)N стираються, але не відшаровуються під час нанесення подряпин, тобто руйнуються за рахунок зв'язного механізму пластичної деформації та утворення втомних тріщин у матеріалі покриттів.



(a)



(б)



(в)

Рисунок 4 - Зони контакту алмазного індентора з покриттям (Ti-Zr-Nb)N, отримані при $P_N = 0,5$ Па.

Хімічний склад в процесі локального стирання покриттів (Zr-Ti-Cr-Nb-Si)N практично не змінюється, але концентрація азоту в Серії 2 більш висока, ніж у Серії 1, що узгоджується з попередніми результатами EDX. Крім того, концентрація елементів Si та Nb залишається однаковою під час випробування на подряпини для всіх покриттів.

3.2 Структура та фізико-механічні властивості покриттів (TiAlSiY)N та багат шарових систем (TiAlSiY)N/TiCrN

Для визначення товщини шарів, отриманих при різних періодах осадження, були виготовлені поперечні шліфи, зображення результатів РЕМ представлені на рисунку 5. Видно, що при збереженні хорошої планарності для всіх випадків середня товщина шарів при осадженні протягом 10 с (серія 3) становить близько 12 нм (див. Рис. 5, а), протягом 20 с (серія 4) - близько 32 нм (см. рис. 1, б), а протягом 40 с (серія 5) - близько 70 нм (див. рис. 5, в).

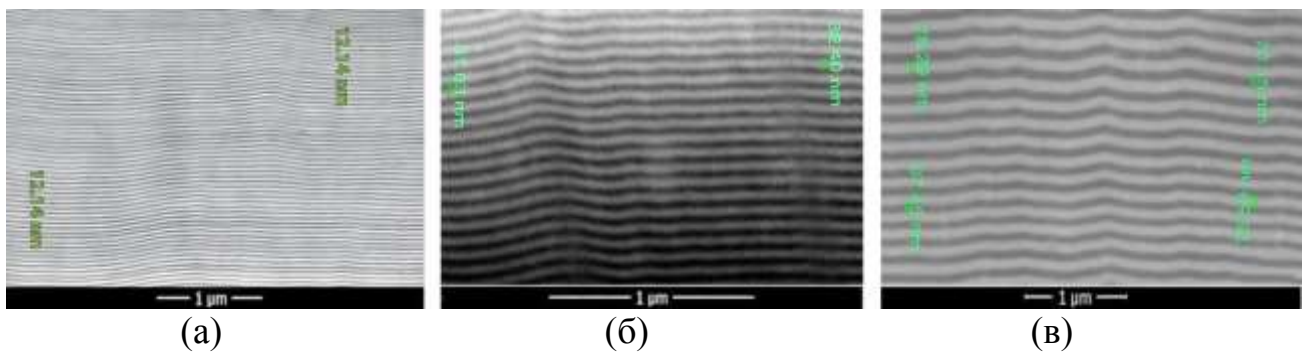


Рисунок 5 - Бічні зображення багат шарових покриттів, отриманих при осадженні шару протягом: а) 10 с (серія 3), б) 20 с (серія 4) і в) 40 с (серія 5)

Отримані покриття складаються з нітридних фаз на основі ГЦК-решітки, що підтверджують дані рентгенодифракційного аналізу (рис. 6). Внаслідок близькості періодів решіток для двох складових фаз багат шарових покриттів, їх спектри накладаються. На рис. 6 зазначені площини ГЦК-решіток, що відповідають дифракційним пікам.

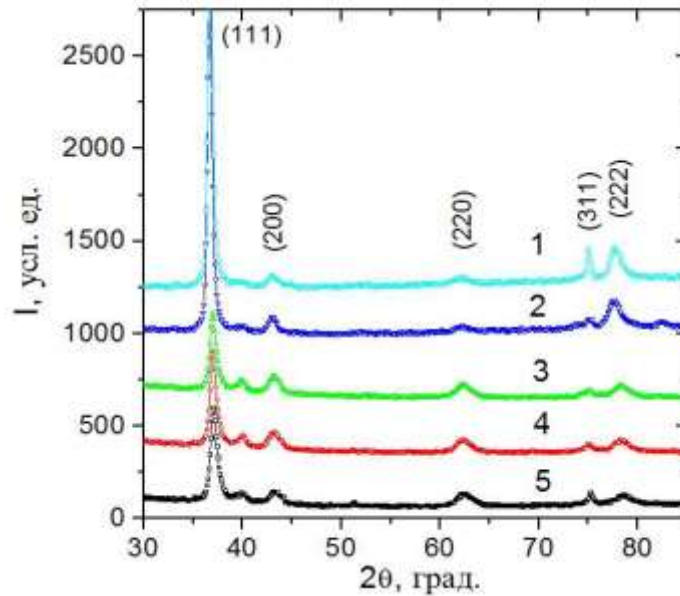


Рисунок 6 - Ділянки XRD спектрів покриттів для 5 серій

Варто додатково підкреслити особливість отриманих спектрів - зсув положення піків в багатошарових покриттях в сторону великих кутів в порівнянні з одношаровими. Як було описано в попередніх роботах [17-18], причиною таких зміщень може бути виникнення внутрішніх стискаючих напруг на міжфазних границях багатошарових покриттів. Також слід відзначити формування переважної орієнтації кристалітів з віссю [111], перпендикулярної площині зростання (призводить до відносного збільшення інтенсивності піків {111}) на рисунку 6, ступінь досконалості якої в багатошарових покриттях знижується. Також до зниження ступеня текстурування з віссю [111] призводить зменшення $U_{\text{п}}$ до -50 В. У разі найбільшого потенціалу підкладки $U_{\text{п}} = -500$ В формується інший тип текстури з віссю [110].

Найбільш універсальним критерієм механічних властивостей покриттів є твердість. На рисунку 7 наведено результати вимірювання твердості для різних типів покриттів. Видно, що перехід від одношарових до багатошарових покриттів супроводжується істотним зниженням твердості.

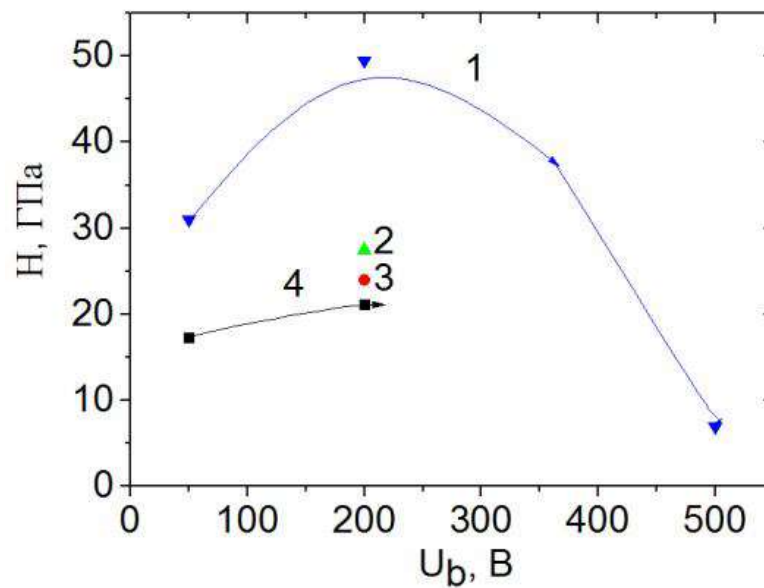
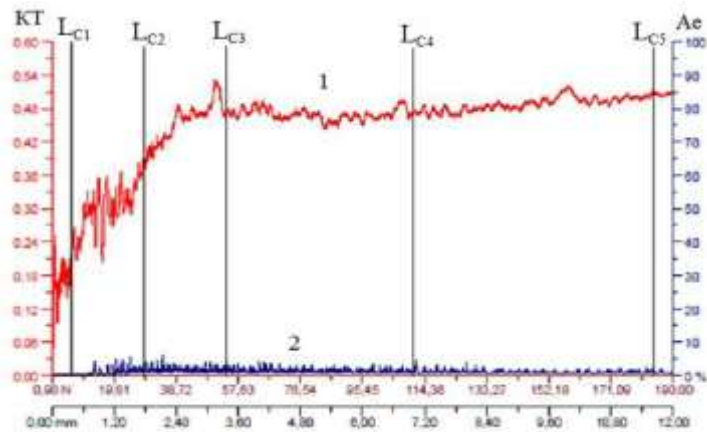


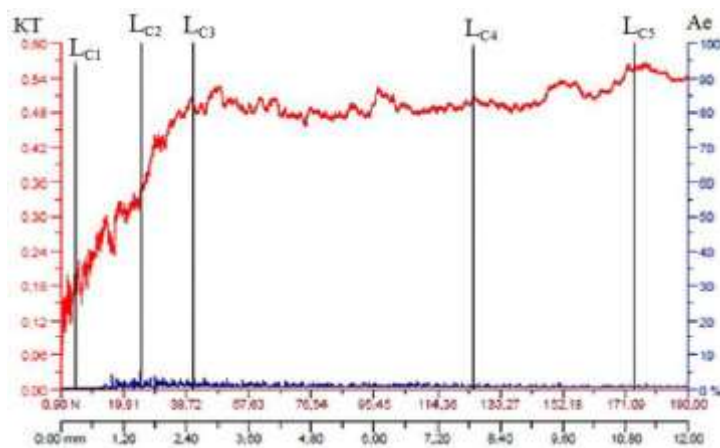
Рисунок 7 - Залежність твердості покриттів від величини потенціалу зміщення для одношарових (1) і багатшарових покриттів з періодами 70 нм (2), 32 нм (3) і 12 нм (4)

Зважаючи на близькість структурних станів і фазового складу цих покриттів найбільш вірогідною причиною такого зниження твердості є наявність в багатшарових покриттях шарів без кремнію. Дійсно, стандартна твердість, що досягається в нітридах перехідних металів з хромом, становить 25 ... 30 ГПа [19], тоді як багатоелементні нітрідні покриття з кремнієм мають значно вищу твердість [20]. Причиною цього вважається розпад, що формується при осадженні твердих розчинів спінодального типу, що супроводжується утворенням композиційного матеріалу високої твердості. Тому твердість одношарових покриттів системи TiAlSiYN досягає 49,5 ГПа. Також слід зазначити, що зміна $U_{\text{п}}$ від -200 В до -50 В призводить до падіння твердості на 40...50% як в разі одношарових, так і багатшарових композицій. Виходячи із структурних даних, таке зниження можна співставити з переходом від сильнотекстурованого стану покриттів з переважною орієнтацією кристалітів [111] до практично безструктурного при потенціалі підкладки $U_{\text{п}} = -50$ В.

Ще однією важливою характеристикою покриттів є їх адгезійна міцність. У роботі для визначення параметрів адгезійної міцності використовувався метод скретч-тесту. В результаті випробувань були визначені: коефіцієнт тертя (КТ) для різних стадій зносу, амплітуда акустичної емісії (АЕ), а також критичні навантаження (рис. 7).



(а)



(б)

Рисунок 7 - Зміна значень КТ (спектр 1, ліва шкала) і амплітуди АЕ (спектр 2, права шкала) для покриттів, при $U_n = -200$ В: а) багат шарові з найбільшим періодом (серія 5); в) багат шарові з найменшим періодом (серія 3)

На рисунку 7 показані залежності зміни коефіцієнта тертя (КТ) і амплітуди акустичної емісії (АЕ) при скретч-тестуванні з навантаженням, що до 190 Н. Видно, що акустична емісія для всіх типів покриттів однорідна без

різких сплесків, що характерно для зносу без крихкого зламу. При цьому в одношаровому покритті в досить вузькій області навантажень відбувається процес накопичення тріщин і локального відшаровування (L_{C4}) і значна ділянка відповідає стиранню покриття до підкладки (область L_{C4} - L_{C5}). У багатошарових покриттях значно збільшується ділянка до L_{C4} . Причому зі зменшенням періоду така зміна стає більш істотною. Коефіцієнт тертя на ділянці L_{C4} - L_{C5} для всіх систем становить близько 0,45. Перехід від одношарового покриття до багатошарового не призводить до якісних змін в типі зносу, який на всіх ділянках досить рівномірний, без явно виражених відколів, що характерно для пластичного стирання. Такий характер зносу спостерігається аж до повного стирання покриття до підкладки.

У таблиці 4 наведено узагальнені результати визначення критичних точок при навантаженні. Видно, що критичне значення навантаження при появі первинних тріщин (L_{C2}) в разі переходу від одношарових до багатошарових покриттів збільшується більш ніж в 2,5 рази (порівняємо серії 1-2 і 3-5 в таблиці 4). В інтервалі L_{C2} - L_{C4} , який відповідає переходу від появи тріщин до появи відколів (де отримані значення характеризують зносостійкість покриття і, по суті, можуть служити критерієм оцінки його міцності), найвищі значення критичних навантажень показують багатошарові покриття з найменшим періодом (див. серія 3, табл. 4).

Таблиця 4 - Критичні точки L_{C} навантаження покриттів різних серій

Номер серії	L_C				
	1	2	3	4	5
1	5,61	9,32	18,92	34,08	184,92
2	6,85	11,17	24,36	62,19	182,78
3	5,68	25,51	40,79	125,51	173,87
4	5,38	25,36	58,33	100,52	184,87
5	7,05	28,93	54,19	110,81	183,88

Причиною такого збільшення критичних навантажень руйнування в багатошарових системах є гальмування розвитку тріщин і релаксація деформацій на міжфазних границях [20-21].

3.3 Структура та фізико-механічні властивості диборидів TiB_2 , HfB_2 , CrB_2 , TaB_2

Плівкові покриття диборидів перехідних металів (TiB_2 , CrB_2 , TaB_2 , HfB_2 , та ін.) в даний час активно досліджуються завдяки їх високим фізико-механічними характеристиками. З'єднання даного класу мають високі температури плавлення, тому їх синтез в плівковому стані проводиться методами магнетронного розпилення (високочастотне та при постійному струмі). При цьому, особливості синтезу плівкових матеріалів нітридів, карбідів і боридів перехідних металів проявляють залежність формування структури і відповідно властивостей від енергії падаючих іонів і температури підкладки, що призводять до формування плівкових конденсатів в різних структурних станах – аморфному, кластерному або нанокристалічному [22].

У даному підрозділі для осадження тонких плівок диборидів перехідних металів (Ti, Hf, Cr, Ta) застосовували ВЧ-магнетронне розпилення мішеней в атмосфері аргону. Метод ВЧ-магнетронного розпилення дозволив в широких межах варіювати склад, структуру та фізико-механічні властивості отриманих тонких плівок.

Як показано в роботах [22-25] найбільш характерною морфологічною особливістю формування структури плівок диборидів перехідних металів синтезованих PVD-методами є стовпчаста структура з текстурою зростання в площині (00.1). На рисунку 8 представлені дифрактограми плівок диборидів танталу і гафнію з текстурою зростання (00.1) Співвідношення інтенсивності дифрактометричних піків вказує на те, що плівки мають різний ступінь текстурованості. Найбільш сильно текстура виражена для плівок на рисунку 8а). Оптимальними, як показали результати попередніх досліджень [26], при

магнетронному розпиленні (ПС і ВЧ) є енергетичні умови, при потенціалі зміщення (-50 В) для ПС та (± 50 В) для ВЧ, і температурі підкладки $\sim 550^\circ\text{C}$. Плівки диборидів гафнію і танталу отримані при подачі на тримач підкладки позитивного потенціалу зміщення і температурі підкладки $\sim 500^\circ\text{C}$.

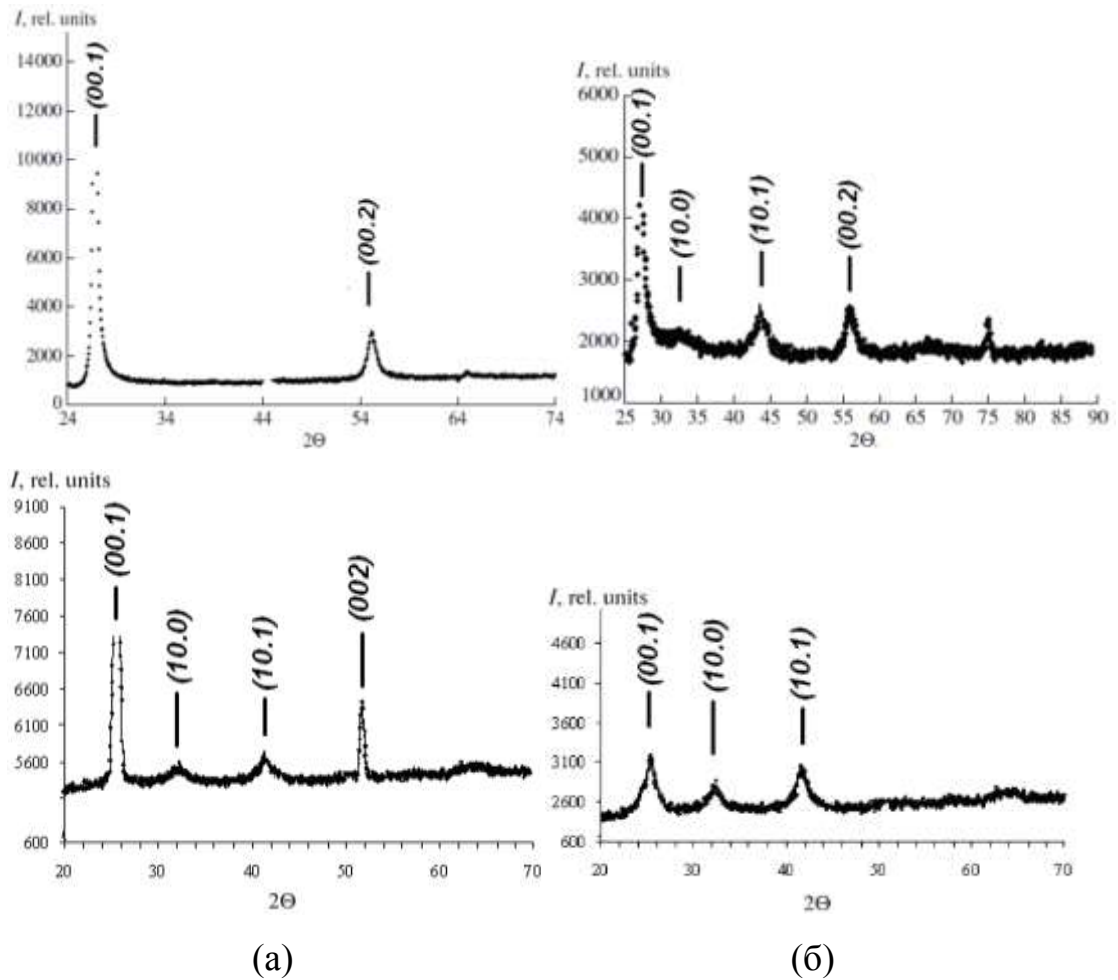


Рисунок 8 – Дифрактограми плівок диборидів танталу (а) та гафнію (б) з текстурою росту (00.1)

Порівняльний аналіз дослідження складу і фізико-механічних характеристик плівок диборидів перехідних металів, що володіють стовбчатою структурою і текстурою зростання в площині [00.1] наведено в таблиці 5, де чітко простежується взаємозв'язок між фізико-механічними властивостями і складом формованих плівок.

Сильнотекстуровані плівки диборидів перехідних металів, отримані при потенціалі зміщення -50 В (ПС) або +50 В (ВЧ) і температурі підкладки 500-550°C володіють найбільш високими значеннями нанотвердості: Н = 44 ГПа (CrB₂), 44 ГПа (HfB₂), 48,5 ГПа (TiB₂), 44 ГПа (TaB₂). При цьому дослідження складу показало збільшення концентрації бору для TiB₂, TaB₂ та HfB₂ в межах В/Ме = 2,2-2,6. Це пов'язано з особливостями електронної структури плівок перехідних металів [26-27], що призводить до збільшення нанотвердості в порівнянні зі стехіометричними плівками (табл. 5, рис. 8б), відповідно: Н = 33 ГПа (CrB₂), 36 ГПа (HfB₂), 37 ГПа (TiB₂), 35 ГПа (TaB₂).

Таблиця 5 – Структура, склад, субструктурні, фізико-механічні характеристики стехіометричних плівок диборидів перехідних металів

№	Мішень	Параметри кристалічної решітки, нм				Склад В/Ме	Розмір кристалітів, нм	Нанотвердість, ГПа	Модуль пружності, ГПа
		a ₀	a	c ₀	c				
1.	TiB ₂	–	–	–	–	2,0	20	36	365
2.	HfB ₂	0,314	0,316	0,347	0,346	2,0	15–20	36	340
3.	CrB ₂	0,297	0,297	0,307	0,306	2,0	20–40	33	276
4.	TaB ₂	0,3098	0,3093	0,3226	0,322	1,96	17–19	35	266

Подача від'ємного потенціалу зміщення -25 В при температурі підкладки ~ 300 °С призводить до формування аморфно-кристалічних плівок диборидів танталу і гафнію (Рис. 9). При формуванні плівок спостерігається істотне розширення дифракційних піків з одночасним зниженням їх інтенсивності, при цьому відбувається збільшення параметра a і зменшення параметра c. Розмір зерен при цьому становить ~ 5-10 нм. Для аморфно-кристалічних плівок має місце утворення плівок диборидів перехідних металів "достехіометричного" складу. Це призводить до подальшого

зниження твердості і модуля пружності для HfV_2 : 26 ГПа і 254 ГПа, і для TaV_2 : 29,4 ГПа і 232 ГПа, відповідно.

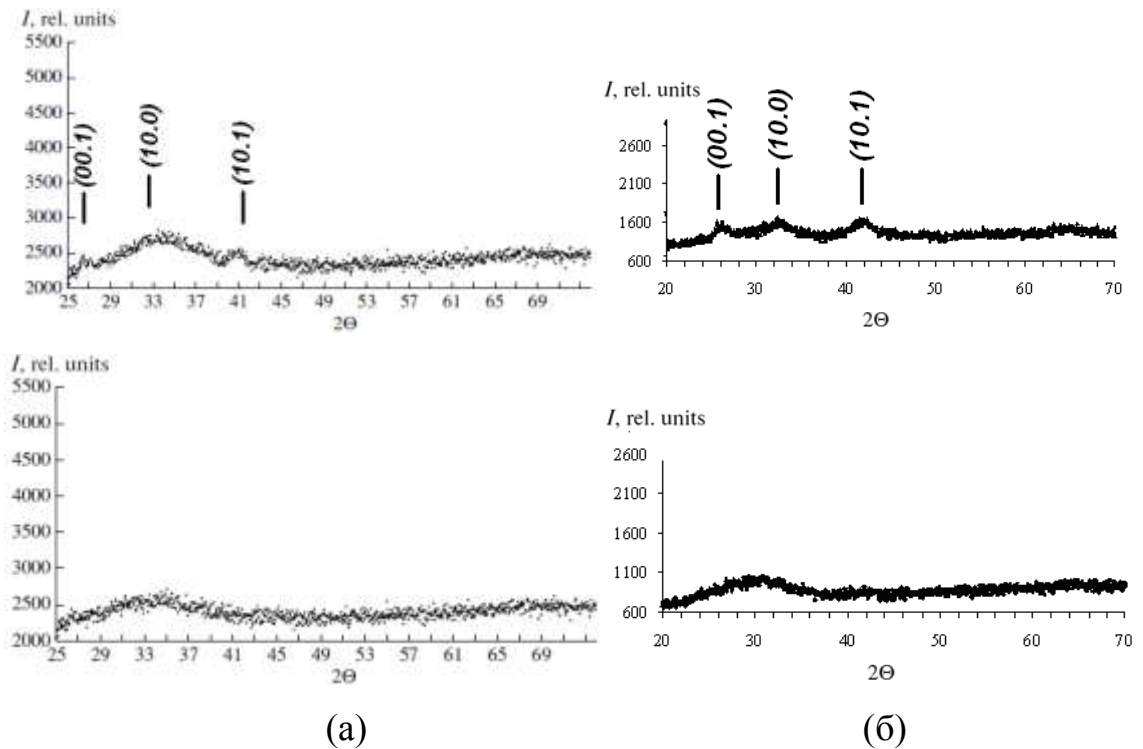


Рисунок 9 – Дифрактограми аморфно-кристалічних та аморфних плівок диборидів танталу (а) і гафнію (б)

На рисунку 9 чітко простежується формування галоподібних кривих, які відповідають дифракційним пікам (00.1) і (10.0) аморфно-кристалічного стану, що зливаються в одну систему. Це призводить до формування аморфноподібних плівок, з розміром нанокристалітів менше 1 нм.

Для аморфних плівок відбувається подальше зменшення атомної концентрації бору В/Ме. Це можна пояснити великою кількістю обірваних і несформованих хімічних зв'язків, що в підсумку призводить до значного зниження твердості - до 13 ГПа (HfV_2) і 11,5 ГПа (TaV_2), і відповідно модуля пружності - до 187 ГПа (HfV_2) і 144 ГПа (TaV_2).

3.4 Вплив високотемпературного відпалу на структуру та властивості (Mo/TiSi)N

Аналіз морфології поперечного перерізу та поверхонь покриттів, що отримані при різних P_N та U_n , показали, що при збільшенні потенціалу зміщення середня товщина отриманого покриття зменшується внаслідок дії вторинного розпилення та крапельних фракцій на поверхні має усереднені значення. Найбільшою мірою це стосується покриттів, осаджених при найнижчому робочому тиску $P_N = 6,0$ Па (рис. 10), при якому через меншу щільність газоподібного середовища і відповідно довжини вільного пробігу частинок, середня втрата енергії частинок, що випаровуються з катода при їх переміщенні з пароподібного катода до підкладки, є найменшою.

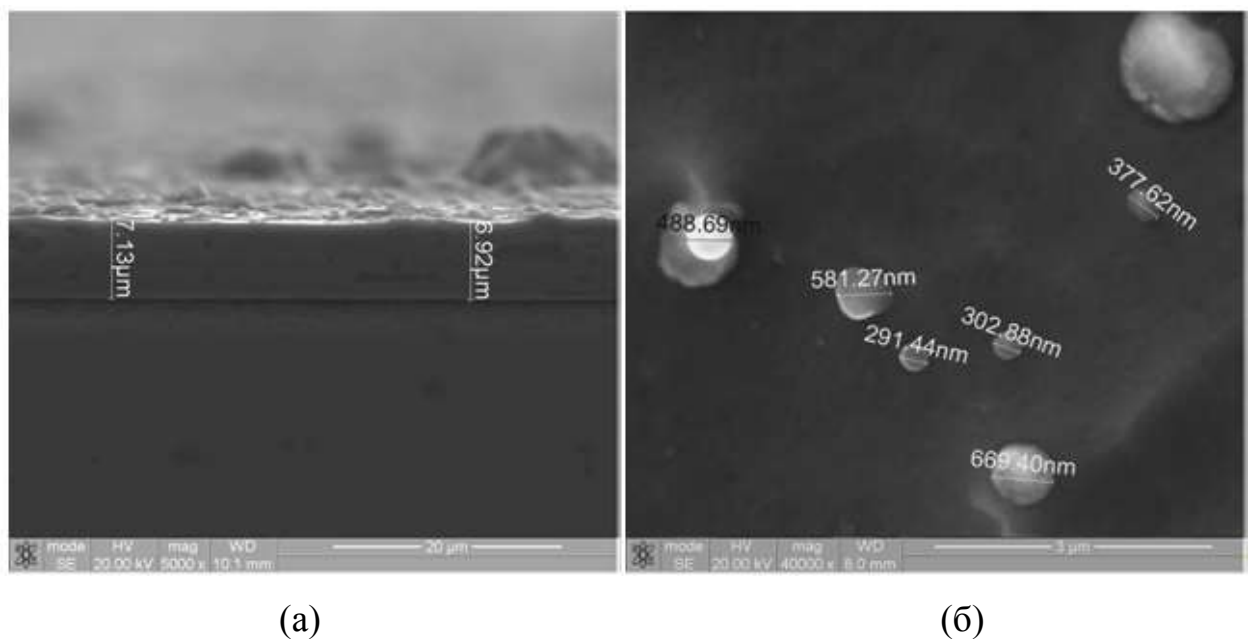


Рисунок 10 – Поперечний переріз і зовнішній вигляд поверхні покриття, отриманого при $U_n = -100$ В, $P_N = 0,6$ Па

Аналіз елементного складу показав, що після високотемпературного відпалу відносний вміст металевих складових покриття практично не змінюється. Порівняння спектрів та елементного складу (табл. 6) показує, що в процесі відпалу відбувається перерозподіл легких елементів. У цьому

випадку деяке збільшення відносного вмісту атомів кремнію, в порівнянні з вмістом атомів азоту у покритті обумовлене вищою енергією зв'язку (відповідно і теплотою утворення) в системі Ti-Si у порівнянні з Ti-N [26-27].

Тенденція до відносного зменшення вмісту Si та збільшення співвідношення атомів Mo і Ti C_{Mo}/C_{Ti} (рис. 11) зі збільшенням P_N залишається в покриттях після відпалу практично таким самим, як і до відпалу, але з дещо більшим зниженням концентрації Si (на 0,2-0,4 ат.%).

Таблиця 6 - Елементний склад покриттів, отриманих при $U = -100$ В, $P_N = 1,0$ Па до і після високотемпературного відпалу.

До відпалу		Після відпалу	
Елемент	ат. %	Елемент	ат. %
N	14,71	N	14,32
Si	1,24	Si	1,34
Mo	34,32	Mo	34,92
Ti	49,73	Ti	49,52
$\Sigma=$	100	$\Sigma=$	100

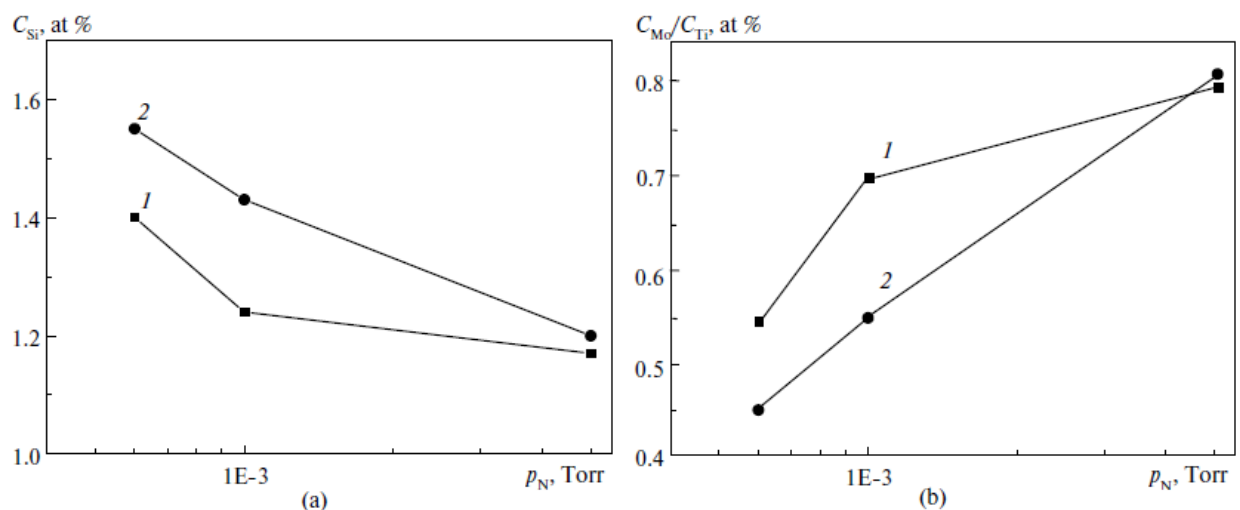


Рисунок 11 - Залежність зміни вмісту атомів Si (а) та співвідношення концентрації атомів Mo і Ti (б) у покритті при від'ємному потенціалі зміщення: $U_{\Pi} = -100$ В (1), -200 В (2).

Можна припустити, що причиною відносного збільшення вмісту Мо у покриттях з підвищеним тиском P_N , є зменшення швидкості випаровування (Ti + 6 мас.%Si) катода через формування нітридів на поверхні. У порівнянні з катодом Мо, це забруднення впливає на катод з сильними нітридами, які генерують складові (Ti + 6 мас.%Si), що призводить до зміни відносної щільності потоку падаючих частинок у бік збільшення вмісту Мо.

Відмінності елементного складу покриття спостерігаються також у фазовому складі та структурному стані. Це впливає з результатів рентгенівської фази та структурного аналізу.

На рисунку 12 представлені фрагменти дифракційних спектрів покриттів, що отримані при тисках 0,6 Па і 1,0 Па. Видно, що в результаті осадження шарів формується двофазна структура з основою Мо (α -Мо і γ -Mo₂N) і Ti (α -Ti та TiN).

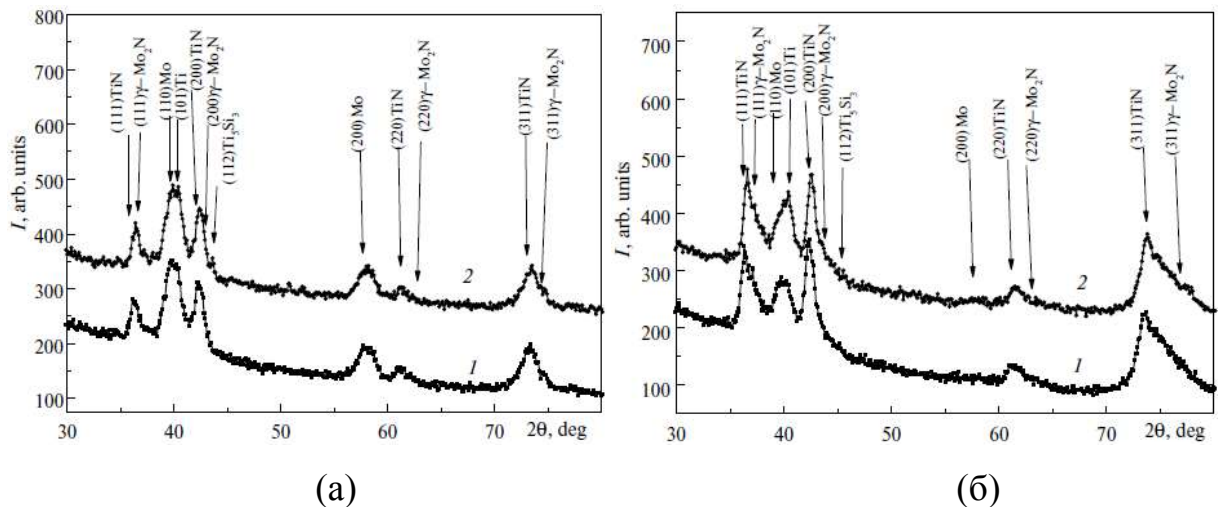


Рисунок 12 - Дифракційні спектри покриттів, осаджені при $P_N = 0,6$ Па (а) та 1,0 Па(б) до (1) та після (2) відпалу ($U_{п} = -100$ В).

При підвищенні тиску відносна концентрація металевих компонент (Мо, Ti) зменшується, про що свідчить відносне зменшення інтенсивності рефлексів від кристалітів цих фаз на дифракційних спектрах, до їх повної відсутності у спектрах покриттів, що отримуються при найвищому тиску (5,0 Па). У цьому випадку відбувається перерозподіл інтенсивності

рефлексів, що вказує на зміну осі кристалітів від [100] до [311], зі зростанням тиску. Останнє більш характерно для фази $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$, і перехід у цьому випадку може вказувати на визначний вплив формування текстури шарів Mo_2N .

Дифракційні спектри покриттів після їх відпалу (рис. 12, спектри 2) вказують на те, що, крім збереження початкових фаз, відпал призводить до утворення нової фази Ti_5Si_3 . Формування цієї фази стає можливим завдяки порівняно низькому (до 20%) вмісту азоту в покриттях, що обумовлено достатньо великою рухливістю атомів Ti і Si у фазі Ti_5Si_3 під час відпалу [28].

Дослідження твердості, що є універсальним експрес-методом дослідження механічних властивостей покриттів, показало, що відпал, який стимулює утворення силіцидних фаз у покритті, призводить до затвердіння на декілька порядків в порівнянні з початковим станом. Найвищі абсолютні значення твердості досягаються в покриттях після відпалу, отриманих при відносно низькому від'ємному потенціалі зміщення (-100 В) і при $P_N = 5,0$ Па та 1,0 Па, відповідно 40,3 і 45,2 ГПа.

3.5 Вплив високотемпературного відпалу на фізико-механічні властивості Nb-Si-N

З метою дослідження можливостей покращення функціональних властивостей покриттів на базі MeN були досліджені нанокристалічні та аморфні системи, типу Me-Si-N. В результаті було помічено, що додавання Si в бінарні з'єднання MeN призводять до суттєвого покращення твердості, термічної стабільності та хімічної інертності покриттів. В результаті утворення тернарної сполуки Nb-Si-N в залежності від співвідношення азоту до ніобію можливе утворення широкого спектру фазових композицій. В роботі проведено дослідження зі зміною від'ємного потенціалу на підкладці від -40 до -70 В та при проведенні високотемпературного відпалу покриттів. В результаті варіації цих параметрів, елементний склад покриття змінюється у бік переважної концентрації азоту (табл. 7).

Таблиця 7 – Залежність концентрації елементів покриття Nb-Si-N від напруги підкладки ($k = C(N)/(C(Nb)+C(Si))$), AWV – відпал у безвакуумному середовищі, VA – відпал у вакуумі)

U_n, V	Відпал	C(Nb), ат.%	C(Si), ат.%	C(N), ат.%	C(O), ат.%	k^a , а.о.	Метод
-40	-	32.1	15.7	52.2	-	1.09	EDX
	AWV	7.6	13.4	52.3	26.6	2.49	EDX
-70	-	27.4	11.9	55.7	5.0	1.42	WDS
	VA	29.6	10.2	55.2	5.0	1.39	WDS

В результаті проведеного рентгеноструктурного аналізу (рис. 13) виявлено, що при незначному відхиленні азоту від стехіометричної рівноваги в нанокompозиті утворюється структура $\text{nc-}\gamma\text{-NbN/nc-}\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$.

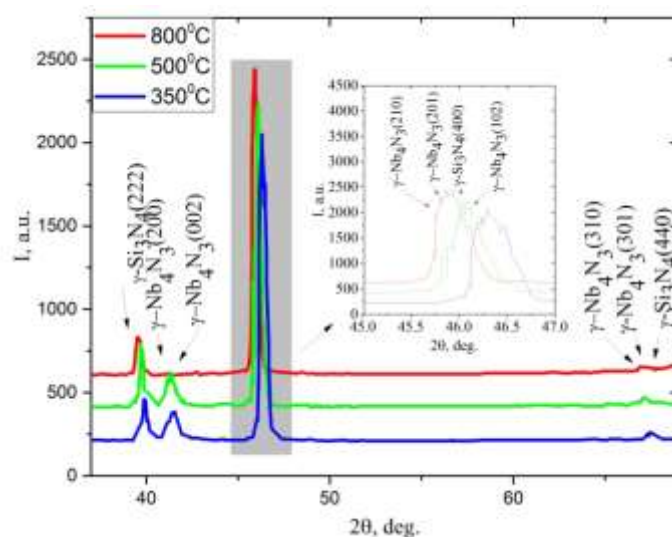


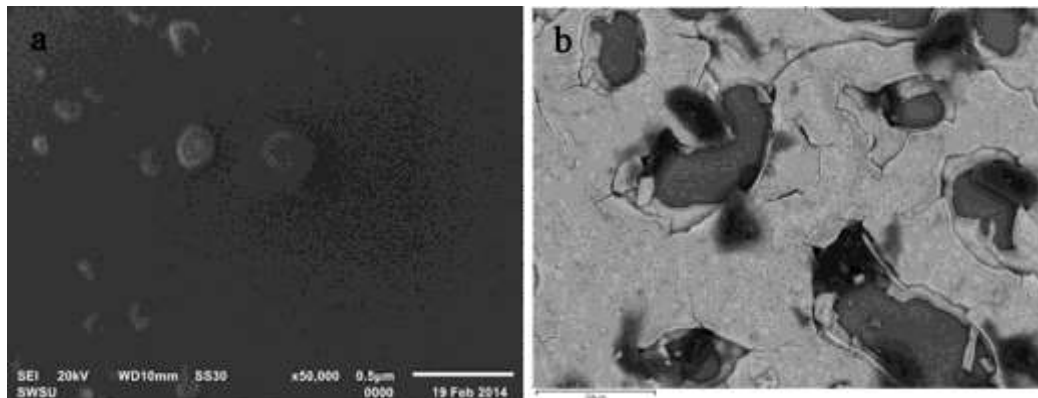
Рисунок 13 -Спектри рентгенівського розсіювання для покриттів Nb-Si-N отриманих при $U_n = -40 V$ в залежності від температури відпалу.

Особливістю даної структури є формування двохфазної системи з кристалітами великого розміру ($34\div 74$ нм) (табл. 8). Недоліком відсутності аморфної фази є вразливість до окислення по всій глибині та відшаровування від підкладки під дією високих температур у безвакуумному середовищі (рис. 14), що негативно позначається на фізико-механічних властивостях покриття.

Таблиця 8 – Структурні та субструктурні характеристики Nb-Si-N отриманих при $U_{\text{п}} = -40$ В в залежності від температури відпалу.

$U_{\text{п}}, \text{В}$	$T_{\text{п}}, \text{С}$	Фаза	$a_0, \text{А}$	$L, \text{нм}$	$\varepsilon, \%$	$c_0, \text{А}$
40	-	$\gamma\text{-NbN}$	4.386	34.4	0.09	4.360
		$\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$	7.820	73.7	0.04	-
	500	$\gamma\text{-NbN}$	4.408	50.2	0.06	4.380
		$\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$	7.850	74.0	0.04	-
	800	$\gamma\text{-NbN}$	4.423	56.8	0.05	4.379
		$\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$	7.881	30.0	0.10	-

Збільшення співвідношення концентрації азоту до ніобію в покритті при підвищенні потенціалу на підкладці призводить до формування фази $\delta\text{-NbN}_x$ замість $\gamma\text{-NbN}_x$, що співпадає з поведінкою фазової діаграми для нітриду ніобію [29].



(a)

(б)

Рисунок 14 - Морфологія поперечного перетину покриття, отриманого при потенціалі на підкладці -40 В до (а) та після безвакуумного відпалу (б).

При цьому, на відміну від першого випадку, структура змінюється до вигляду $\text{nc-}\gamma\text{-NbN/a-}\delta\text{-Si}_3\text{N}_4$. У даному випадку за рахунок аморфної фази $\delta\text{-Si}_3\text{N}_4$, що розміщується навколо кристалітів $\gamma\text{-NbN}$ відбувається захист покриття від окислення по всій глибині зразків.

В результаті утворення нанокompозитної структури, покриття Nb-Si-N демонструють високу термічну стабільність при відпалі до 1000° С у вакуумному середовищі (рис. 15).

Отримані злами зразків після осадження мають дуже щільну мікроструктуру. Зокрема, для Nb-Si-N покриттів (рис. 15 а) при більшому збільшенні помітна дрібнозерниста кульова морфологія. Після вакуумного відпалу (рис. 15 б), можна помітити, що зберігається цілісність плівки, хоча розшарування на кордоні розділу покриття/підкладка може відбуватися на місцевому рівні. Деякі стовпці видно на верхній частині відпаленого покриття Nb-Si-N (рис. 15 б), що може бути приписане до зростання зерен або рекристалізації, що підтверджується РФА. Можна спостерігати відсутність оксидного шару в відпалених покриттях, що вказує на їх високу термічну стабільність, що співпадає з WDS аналізом відпалених плівок.

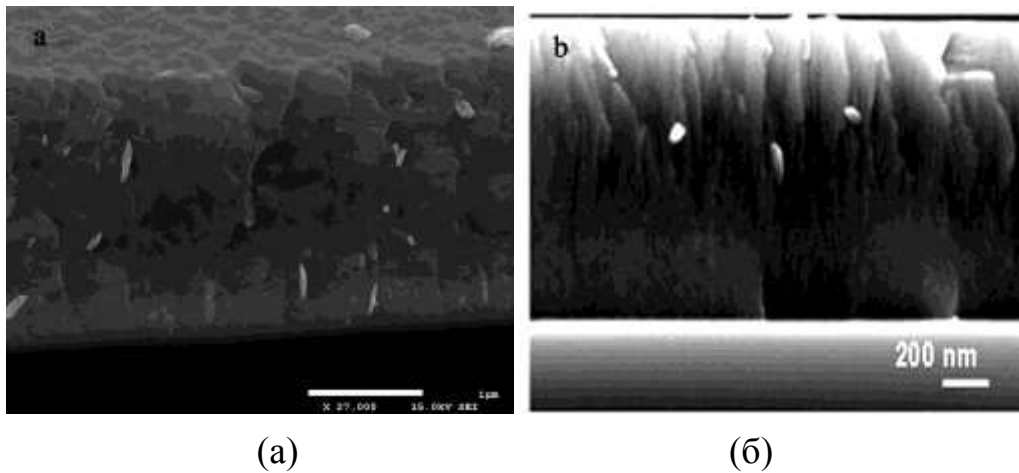


Рисунок 15 - Морфологія поперечного перетину покриття, отриманого при потенціалі на підкладці -70 В до (а) та після відпалу (б).

В результаті відпалу покриття в вакуумі відбувається зміна механічних властивостей в результаті зміни субструктурних характеристик (рис. 16). При незначному відпалі до 600 °С твердість по Кнупу підвищується до 45 ГПа за рахунок рекристалізації покриття. Подальше нагрівання зразка призводить до зменшення твердості в результаті релаксації міжфазної структури [30].

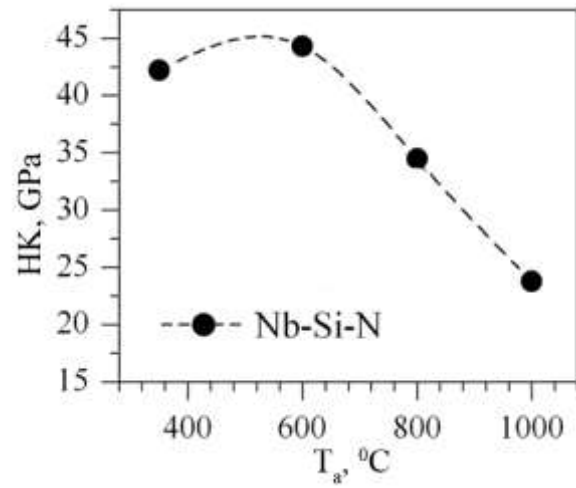


Рисунок 16 - Твердість по Кнупу покриттів Nb-Si-N в залежності від температури відпалу, точка 350 С відповідає умовам осадження покриття.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено властивості нітридних покриттів (Zr-Ti-Nb)N, (Zr-Ti-Cr-Nb)N, (Zr-Ti-Cr-Nb-Si)N покриттів, включаючи структуру, відносну твердість та адгезію. Встановлено, що нітридні покриття мають нанокристалічну структуру твердого розчину ГЦК типу, що має текстуру (111). Всі покриття були визначені для нанозернистої структури розмірами зерен в діапазоні 5,2 і 63 нм. Покриття (Zr-Ti-Nb) N, (Zr-Ti-Cr-Nb) N та (Zr-Ti-Cr-Nb-Si) N продемонстрували значення твердості в діапазоні 37-45 ГПа, 31-42 ГПа і 24-29 ГПа, відповідно. Збільшення твердості покриттів було пов'язано з формуванням переважної орієнтації росту кристалітів осі [111]. Виявлено, що адгезія досліджуваних покриттів була покращена шляхом підвищення параметрів осадження (потенціал підкладки та тиску азоту). Адгезійний знос поверхонь (Zr-Ti-Cr-Nb-Si) N до матеріалу підкладки відбувається тоді, коли навантаження досягає найбільшого значення 46 Н, для (Zr-Ti-Cr-Nb) N покриттів - 62 Н і для (Zr-Ti-Nb) N - 66 Н.

2. Вакуумно-дугові покриття на основі нітриду TiAlSiYN мають високі механічні властивості: твердість, що досягає 49,5 ГПа, і зносостійкість з величиною навантаження в критичній точці L_{C5} близько 185 Н. Встановлено вплив негативного потенціалу підкладки на формування переважної орієнтації кристалітів: при збільшенні потенціалу зміщення до величини 200 В підвищується досконалість текстури покриттів з віссю [111]. Поява текстури з віссю [111] супроводжується відносним приростом твердості на 40...50% як в разі одношарових, так і багатшарових композицій. Формування при осадженні шарів з кремнієм TiAlSiYN сприяє досягненню підвищеної твердості, яка в разі одношарового покриття, отриманого при $U_p = -200$ В, становить 49,5 ГПа, що відповідає надтвердому стану.

3. Аналіз отриманих результатів по дослідженню впливу структури на фізико-механічні властивості плівок диборидів перехідних металів дозволяє розділити плівки на чотири групи: нанокристалічні сильнотекстуровані,

надтверді плівки з відносною концентрацією по бору вище стехіометричної з розміром кристалітів 20-50 нм; нанокристалічні слабо текстуровані, стехіометричні плівки з розміром кристалітів 10-20 нм; нанокристалічні нетекстуровані плівки з відносною концентрацією по бору менше стехіометричної з розміром кристалітів 5-10 нм; аморфноподібні плівки з розміром кристалітів менше 1 нм. Порівняльний аналіз фізико-механічних властивостей показує, що надстехіометричні покриття за своїми показниками перевершують стехіометричні. Дані покриття володіють найкращими фізико-механічними характеристиками, високим значенням твердості і порівняно низьким модулем пружності.

4. При утворенні багат шарових покриттів (Mo/TiSi)N з тонкими шарами (близько 7 нм) висока рухливість атомів легкого азоту в процесі осадження призводить до їх спрямованої дифузії до областей з сильними елементами, що утворюють нітрид, для формування нітридного/металевого складу. Застосування складного катода Ti та Si дозволяє утворити структурний стан, який має тенденцію до упорядкування з утворенням фази нітриду титану та силіцидної фази Ti_5Si_3 . Формування двофазних станів з нітриду та кремнію призводить до збільшення твердості до значень понад 45 ГПа.

5. В результаті проведеного дослідження наноструктурних покриттів Nb-Si-N, виявлено, що при зміні стехіометричного співвідношення $C(N)/(C(Nb)+C(Si))$ від 1,09 до 1,4 шляхом регулювання напруги на підкладці від $U_{п} = -40$ В до $U_{п} = -70$ В можна створити умови для формування нанокомпозитної структури покриття $nc-\gamma-NbN/a-\delta-Si_3N_4$ з покращеними фізико-механічними властивостями. Відпал нанокомпозитних покриттів, проведений у вакуумі, призвів до зміни розміру кристалітів від 14 до 31 нм, що призвело до зменшення твердості по Кнупу від 42 до 24 ГПа. В той же час формування нанокомпозитної структури завадило окисленню та руйнуванню покриття під дією високої температури на відміну від нанокристалічної структури, утвореної при $U_{п} = -40$ В.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Cavaleiro Albano. Nanostructured coatings /Albano Cavaleiro, Jeff Th. M. De Hosson // Springer-Verlag.- 2006.-p. 648.
2. Mayrhofer P.H. Microstructural design of hard coatings / P.H. Mayrhofer, Ch. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens // Progress in Materials Science.- 2006.-Vol. 51, No. 8.- p. 1032-111.
3. Azarenkov N.A. Vacuum-plasma coatings based on the multielement nitrides / N.A. Azarenkov, O.V. Sobol', V.M. Beresnev, A.D. Pogrebnjak, D.A. Kolesnikov, P.V. Turbin, I.N. Toryanik // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii.- 2013.-Vol. 35, No. 8.- p. 1061-1084 (in Russian).
4. Pogrebnjak A.D. The effect of nanolayer thickness on the structure and properties of multilayer TiN/MoN coatings / A.D. Pogrebnjak, V.M. Beresnev, O.V. Bondar, G. Abadias, P. Chartier, B.A. Postol'nyi, A.A. Andreev, O.V. Sobol' // Technical Physics Letters.- 2014.-Vol. 40, No. 3.- p. 215-218.
5. Beresnev V.M. Thermal stability of the phase composition, structure, and stressed state of ionplasma condensates in the Zr-Ti-Si-N-system / V.M. Beresnev, O.V. Sobol', A.D. Pogrebnjak, P.V. Turbin, S.V. Litovchenko // Technical Physics.- 2010.-Vol. 55, No. 6.- p. 871-873.
6. Das P. Anwar Structural and mechanical evolution of TiAlSiNnanocomposite coating under influence of Si₃N₄ power / P. Das, S. Anwar, S. Bajpai // Surface and Coatings Technology.- 2016.-Vol. 307, Part A, No. 15.- p. 676-682.
7. Sobol'O.V. Influence of pressure of working atmosphere on the formation of phase-structural state and physical and mechanical properties of vacuum-arc multilayer coatings ZrN/CrN /O.V. Sobol', A.A. Andreev, V.F. Gorban', V.A. Stolbovoy, A.A. Meylekhov, A.A. Postelnyk, A.V. Dolomanov // Problems of Atomic Science and Technology.- 2016.-Vol. 101, No. 1.- p. 134-139.

8. Lackner J.M. Tribology and Micromechanics of Chromium Nitride Based Multilayer Coatings on Soft and Hard Substrates /J.M. Lackner, W. Waldhauser, L. Major, M. Kot // Coatings.- 2014.- No. 4.- p. 121-138.

9. Veprek S. A concept for the design of novel superhard coatings / S. Veprek, S. Reiprich // Thin Solid Films.- 1995.-Vol. 368, p. 64–71.

10. Prochazka J. Conditions required for achieving superhardness of 45 GPa in nc-TiN/ α -Si₃N₄ nano-composites / J. Prochazka, P. Karvankova, G.M. Veprek–Heijman, S. Veprek // Materials Science and Engineering: A.- 2004.-Vol. 384.- p. 102–116.

11. Pogrebnyak A.D. Features of the state and mechanical properties of ZrN and Zr(Ti)–Si–N coatings obtained by ion–plasma deposition technique / A.D. Pogrebnyak, O.V.Sobol', V.M.Beresnev, P.V. Turbin, S.N. Dub, G.V. Kirik, A.E. Dmitrenko // Technical Physics Letters.- 2009.-Vol. 35, No. 10.- p. 925–928.

12. Endrino J.L. Determination of the local environment of silicon and the microstructure of quaternary CrAl(Si)N films / J.L. Endrino, S. Palacín, M.H. Aguirre, A. Gutiérrez, F. Schäfers // ActaMaterialia. - 2007. - Vol. 55, No. 6. - p. 2129–2135.

13. Diserens M. Mechanical properties of oxidation resistance of nanocomposite TiN–SiN_x physical vapor deposited thin films / M. Diserens, J. Patscheider, F. Levy // Surface and Coatings Technology.- 1999.- Vol. 120.- p. 158–162.

14. Jin-Woo J. Synthesis and characteristics of new quaternary superhard Ti–Mo–Si–N coatings, / Jin-Woo, J., Seung-Gyun, H., and Kwang-Ho, K. // Journal of the Korean institute of surface engineering.- 2006.-Vol. 39, No. 6.- p. 245–249.

15. Munz W.D. Large-scale manufacturing of nanoscale multilayered hard coatings deposited by cathodic arc/unbalanced magnetron sputtering / W.D. Munz //MRS bulletin.-2003.- Vol. 28, No.3.-p. 173–179.

16. Wen M. Structure and mechanical properties of δ -NbN/SiN_x and δ' -NbN/SiN_x nano-multilayer films deposited by reactive magnetron sputtering / M.

Wen, Q.N.N. Meng, C.Q.Q. Hu, T. An, Y.D.D. Su, W.X.X. Yu, W.T.T. Zheng // *Surface and Coatings Technology*.-2009.- Vol. 203, No. 12, p. 1702–1708.

17. Letendu F. TaSiN diffusion barriers deposited by reactive magnetron sputtering / F. Letendu, M.C. Hugon, B. Agius, I. Vickridge, C. Berthier, and J.M. Lameille // *Thin Solid Films*.-2006.- Vol. 513, No. 1–2.-p. 118–124.

18. Pilloud D. Structural changes in Zr-Si-N films vs. their silicon content / D. Pilloud, J. F. Pierson, A. P. Marques, A. Cavaleiro // *Surface and Coatings Technology*.- 2004.-Vol. 180–181, p. 352–356.

19. Suh Y.S. Fabrication and evaluation of devices containing high K gate dielectrics and metal gate electrodes for the 70 and 50nm technology nodes of ITRS / Y. S. Suh // *Raleigh*.- North Carolina.- 2003.

20. Sandu C.S. A unique approach to reveal the nanocompositenc-MN/SiN-layer architecture of thin films via electrical measurements / C. S. Sandu, S. Harada, R. Sanjines, and A. Cavaleiro // *Surface and Coatings Technology*.- 2010.- Vol. 204, No. 12–13.- p. 1907–1913.

21. Ramírez G. TaSiNnanocomposite thin films: Correlation between structure, chemical composition, and physical properties / G. Ramírez, D. Oezer, M. Rivera, S. E. Rodil, R. Sanjinés // *Thin Solid Films*.-2014.- Vol. 558.- p. 104–111.

22. AlénP. ALD of Ta(Si)N Thin Films Using TDMAS as a Reducing Agent and as a Si Precursor /P. Alén, T. Aaltonen, M. Ritala, M. Leskelä, T. Sajavaara, J. Keinonen, J. C. Hooker, J. W. Maes // *Journal of The Electrochemical Society*.- 2004.- Vol. 151, No. 8.- p. G523–G527.

23. Jiang Y.J. A Model for the Films Formation of Nb–Si–N Ternary Compound Deposited / Y. J. Jiang // *Advanced Materials Research*.- 2012.- Vol. 476–478.- p. 475–479.

24. Pogrebnjak A.D. Irradiation resistance, microstructure and mechanical properties of nanostructured (TiZrHfVNbTa)N coatings / A.D. Pogrebnjak, I.V. Ivashchenko, O.V. Bondar, V.M. Beresnev, K. Oyoshi, O.M. Ivasishin, H.

Amekura, Y. Takeda, M. Opielak // Journal of Alloys and Compounds.- 2016.-Vol. 679.- p. 155-163.

25. Hsueh H.T. Effect of nitrogen content and substrate bias in mechanical and corrosion properties of high-entropy films $(\text{AlCrSiTiZr})_{100-x}\text{N}_x$ / H.T. Hsueh, W.J. Shen, M.H. Tsai, J.W. Yeh // Surface and Coatings Technology.- 212.-Vol. 206.-p. 4106–4112.

26. Kumar D.D. Substrate effect on wear resistant transition metal nitride hard coatings: microstructure and tribomechanical properties / D.D. Kumar, N. Kumar, S. Kalaiselvam, S. Dash, R. Jayavel // Ceramics International.-2015.- Vol. 41.-p. 9849–9861.

27. Kim M.W. Cutting performance of nanocomposite Cr-C-N, Cr-Si-N and Cr-Si-C-N coated tools for micro end milling operation / M.W. Kim, H.S. Tak, M.C. Kang, K.H. Kim, I.D. Park, T.J. Je // Current Applied Physics.- 2009.- Vol. 9.-p. e201–e204.

28. Tan S. Effect of substrate bias and temperature on magnetron sputtered CrSiN films / S. Tan, X. Zhang, X. Wu, F. Fang, J. Jiang // Applied Surface Science.- 2011.-Vol. 257.-p. 1850–1853.

29. Mayrhofer P.H. Microstructural design of hard coatings / P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman // Progress in Materials Science.-2006.- Vol. 51, No. 8.- p. 1032-1114.

30. Zhou M. Annealing effects on the structure and mechanical properties of r.f-sputtered Cr-B hard thin films / M. Zhou, M. Noseb, Y. Makinoa, K. Nogi // Thin Solid Films.- 2000.- Vol. 359, No. 2.-p. 165-170.