

**ТВЕРДОСТЬ И АДГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ  
ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ  
КВАЗИБИНАРНЫХ СИСТЕМ TiB<sub>2</sub>-WB<sub>2</sub> И TiC-WC**

**О. В. Соболев<sup>1</sup>, О. А. Шовкопляс<sup>2</sup>, П. А. Сребнюк<sup>3</sup>, М. Ю. Арсеев<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,  
Харьков, Украина,*

<sup>2</sup>*Сумской государственной университет,  
Сумы, Украина,*

<sup>3</sup>*Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина,  
Харьков, Украина,*

<sup>4</sup>*Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
Белгород, Россия*

Поступила в редакцию 05.03.2015

В работе исследовано влияние условий формирования ионно-плазменных покрытий квазибинарных систем TiB<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub> и TiC-WC с разным содержанием металлических составляющих на их механические свойства: твердость и адгезионную прочность при отрыве в процессе скретч-тестирования. Показано, что для повышения адгезионной прочности сверхтвердых покрытий необходимо использовать подложки с твердостью наиболее близкой к твердости покрытия. Так, для покрытия системы Ti-W-B с твердостью близкой к 60 ГПа, критическая нагрузка скола покрытия ( $L_{CS}$ ) увеличивается от 18,56 до 29,26 Н при повышении твердости подложки от 5,2 до 9,1 ГПа. При осаждении на подложку Ta с относительно невысокой твердостью 5,2 ГПа к увеличению адгезионной прочности покрытия приводит использование режимов осаждения, обеспечивающих формирование двухфазного состояния. При атомном отношении Ti/W  $\approx$  0,1 для системы Ti-W-B это достигается при температуре осаждения выше 970 К, а для системы Ti-W-C — при температуре осаждения 1220 К. Коэффициент трения карбидных покрытий значительно выше, чем боридных, при этом пропорционально повышению температуры проявляется тенденция к увеличению критических нагрузок на всех стадиях разрушения при царапании. Для объяснения обнаруженного эффекта предложен механизм структурного упорядочения при повышении температуры. Выявлено, что увеличение содержания W приводит к большей пластичности покрытий боридных и карбидных систем.

**Ключевые слова:** квазибинарная система, фазово-структурное состояние, твердость, адгезионная прочность, критические нагрузки, износ, хрупкое разрушение, акустическая эмиссия, коэффициент трения.

**ТВЕРДІСТЬ І АДГЕЗІЙНА МІЦНІСТЬ  
ІОННО-ПЛАЗМОВИХ ПОКРИТТІВ  
КВАЗІБІНАРНИХ СИСТЕМ TiB<sub>2</sub>-WB<sub>2</sub> І TiC-WC**

**О. В. Соболев, О. А. Шовкопляс, П. А. Сребнюк, М. Ю. Арсеев**

У роботі досліджено вплив умов формування іонно-плазмових покриттів квазібінарних систем TiB<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub> і TiC-WC із різним вмістом металічних складових на їх механічні властивості: твердість і адгезійну міцність під час відриву в процесі скретч-тестування. Показано, що для підвищення адгезійної міцності надтвердих покриттів необхідно використовувати підкладки з твердістю найбільш близькою до твердості покриття. Так, для покриття системи Ti-W-B з твердістю близькою до 60 ГПа, критичне навантаження відколу покриття ( $L_{CS}$ ) збільшується від 18,56 до 29,26 Н при підвищенні твердості підкладки від 5,2 до 9,1 ГПа. При осадженні на підкладку Ta з відносно невисокою твердістю 5,2 ГПа до збільшення адгезійної міцності покриття приводить використання режимів осадження, що забезпечують формування двофазного стану. При атомному відношенні Ti/W  $\approx$  0,1 для системи Ti-W-B це досягається при температурі осадження вище 970 К, а для системи Ti-W-C — при температурі осадження 1220 К. Коефіцієнт тертя карбідних покриттів значно вище, ніж боридних, при цьому пропорційно підвищенню температури проявляється тенденція до збільшення критичних

навантажень на всіх стадіях руйнування при подряпуванні. Для пояснення виявленого ефекту запропонований механізм структурного упорядкування при підвищенні температури. Виявлено, що збільшення вмісту W приводить до більшої пластичності покриттів боридних і карбідних систем.

**Ключові слова:** квазібінарна система, фазово-структурний стан, твердість, адгезійна міцність, критичні навантаження, знос, крихке руйнування, акустична емісія, коефіцієнт тертя.

## HARDNESS AND ADHESIVE STRENGTH OF ION-PLASMA COATINGS OF TiB<sub>2</sub>-WB<sub>2</sub> AND TiC-WC QUASI-BINARY SYSTEMS

**O. V. Sobol', O. A. Shovkoplyas, P. A. Srebniuk, M. Y. Arsenko**

The article investigates how the formation conditions of ion-plasma coatings for TiB<sub>2</sub>-WB<sub>2</sub> and TiC-WC quasi-binary systems with different levels of metallic components influence such mechanical properties of theirs as hardness and adhesive strength under separation conditions in process of scratch-testing. The findings of this research show that with superhard coatings the closer their hardness is to that of the chosen substrate the higher the adhesive strength of the coating in question. For instance, in case of Ti-W-B system coatings, their hardness being close to 6 GPa, the coating shear-off critical load ( $L_{C_s}$ ) increases from 18.56 to 29.26 N, when the substrate hardness changes from 5.2 to 9.1 GPa. If Ta substrates with relatively low hardness of 5.2 GPa are used for deposition, the coatings adhesive strength can be increased by utilizing such deposition conditions which provide for double-phase state formation. With the atomic ratio of Ti/W  $\approx$  0.1, the same effect for the Ti-W-B system is achieved under the deposition temperature of 970 K, while for the Ti-W-C system this temperature is 1220 K. With carbide coatings the coefficient of friction is much higher than that of boride ones. Moreover, critical loads for them increase with temperature growth at all stages of failure caused by scratching. To explain this effect there was proposed a certain mechanism of structural ordering under raising temperature. It was also found that the increase in W-content leads to greater plasticity in boride and carbide coatings.

**Keywords:** quasi-binary system, phase-structure state, hardness, adhesion strength, critical loads, wear, brittle failure, acoustic emission, coefficient of friction.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время внедрение многих современных прогрессивных технологий требует создания новых и усовершенствования известных материалов, которые обладали бы высокими эксплуатационными характеристиками в условиях постоянно растущих требований производства. Задача создания новых или модифицированных материалов с заданными эксплуатационными характеристиками может быть успешно решена методами осаждения многоэлементных покрытий с использованием ионно-плазменных технологий. По сравнению с традиционными металлургическими и машиностроительными технологиями инженерия поверхности на основе осаждения ионно-плазменных покрытий имеет ряд преимуществ, а создаваемые таким образом покрытия обладают уникальными свойствами: высокой твердостью, тугоплавкостью, заданной пористостью, высокими трибологическими и другими свойствами.

Следует отметить, что независимо от области применения, любые материалы должны отвечать определенным механическим характеристикам. Механические свойства, структуру и адгезию ионно-плазменных покрытий определяет целый ряд факторов: степень ионизации, скорость и плотность потока напыляемых частиц, оптимизация температуры нанесения покрытий, применение ионной очистки подложки, ускоряющих напряжений, смещения и др.

При этом в ряде работ [1–4] было показано, что получение высоких механических характеристик материалов покрытий, формируемых в сильно неравновесных условиях, может достигаться за счет упорядочения в системе базовых элементов нанометровых размеров.

Таким образом, одним из перспективных направлений повышения твердости, прочности и трещиностойкости может являться создание новых материалов на основе элементного упорядочения в квазибинарных системах диборидов и карбидов переходных

металлов [5–7]. Определяющую роль в повышении твердости, прочности и трещиностойкости при этом играют границы между зернами однопольных или разных фаз [8, 9].

В этой связи интерес вызывают системы  $TiB_2-W_2B_5$  и  $TiC-WC$  с ограниченной растворимостью составляющих компонент в твердом состоянии. Последнее открывает перспективы упрочнения таких материалов путем распада пересыщенного твердого раствора, стабилизированного в результате высокой скорости термализации осаждаемых частиц из ионно-плазменных потоков [10].

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Покрyтия были получены ионным распылением (планарная магнетронная схема) горяче пресованных мишеней с различным объемом содержанием входящих в них составляющих  $WC$  и  $TiC$  (от 5 до 100 мол. %  $TiC$ ) для системы  $Ti-W-C$  и составляющих  $TiB_2$  и  $WB_2$  (от 5 до 100 мол. %  $TiB_2$ ) для системы  $Ti-W-B$ . Распыление осуществлялось в среде инертного газа  $Ar$  при давлении 2–3 мТорр. Толщина полученных покрытий составляла 2–4 мкм. Покрyтия наносились на пластинки отожженного  $Ta$  с твердостью 5,2 ГПа, а также на диски из инструментальной штамповой стали  $X12Ф1$  после специальной термобработки до твердости 9,1 ГПа.

Исследование фазового состава, структуры и субструктуры конденсатов осуществлялось методами рентгеновской дифрактометрии на установке ДРОН-3М в излучении  $Cu - K_{\alpha}$ .

Состав определялся из флуоресцентных данных методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX).

Твердость измерялась методом микроиндентирования с алмазной пирамидкой Виккерса в качестве индентора при нагрузках 25, 50 и 100 г. Исследование производилось на приборе для испытания на микротвердость 402MVD фирмы Instron Wolpert Wilson Instruments.

Определение адгезионной и когезионной прочности, стойкости к царапанию и выяснение механизма разрушения покрытий

выполнялось с применением скретч-тестера Revetest (CSM Instruments). На поверхность покрытия алмазным сферическим индентором типа «Роквелл С» с радиусом закругления 200 мкм наносились царапины при непрерывно нарастающей нагрузке. Одновременно регистрировались мощность сигнала акустической эмиссии (АЭ), коэффициент трения и глубина проникновения индентора, а также величина нормальной нагрузки. Для получения достоверных результатов на поверхность каждого образца с покрытием наносилось по три царапины. Испытания производились при таких условиях: нагрузка на индентор нарастала от 0,9 до 70 Н, скорость перемещения индентора составляла 1 мм/мин, длина царапины — 10 мм, скорость приложения нагрузки — 6,91 Н/мин, частота дискретности сигнала — 60 Гц, мощность сигнала акустической эмиссии — 9 дБ. В результате испытаний были определены минимальные (критические) нагрузки:  $L_{C1}$  соответствует началу проникновения индентора в покрытие,  $L_{C2}$  — появлению первой трещины,  $L_{C3}$  — появлению скоплений трещин,  $L_{C4}$  — отслаиванию некоторых участков покрытия,  $L_{C5}$  — сколу покрытия или его пластическому истиранию до подложки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенное методом микроиндентирования исследование твердости показало, что в системе  $Ti-W-B$  наивысшей твердостью обладают покрытия, полученные при температурах осаждения 970–1170 К. Так, при содержании  $TiB_2$ -составляющей в распыляемой мишени в интервале 10–31 мол. % в поверхностном слое толщиной 0,5–0,7 мкм твердость достигала 60 ГПа. При меньшем и большем содержании  $TiB_2$ -составляющей твердость получаемых покрытий не превышала 40 ГПа.

Твердость покрытий системы  $Ti-W-C$ , полученных в аналогичных условиях, была несколько ниже и не превышала 37 ГПа, достигая своего максимума при температуре осаждения 1070 К и содержании  $TiC$  в распыляемой мишени около 10 мол. %.

Определяющим фактором выбора подложки для осаждения является ее твердость, обуславливающая адгезионную прочность покрытий. Как известно, в основу исследований скретч-тестирования положено царапание поверхности покрытия при непрерывном увеличении нагрузки на индентор. В процессе исследований с помощью скретч-тестера Revetest материал подвергался деформированию в упругой и упруго-пластической областях до предельного состояния с последующим разрушением при горизонтальном перемещении индентора, предварительно внедренного на определенную глубину. В качестве критерия адгезионной прочности используется критическая нагрузка  $L_C$  [11], приводящая к разрушению покрытия. Результаты исследований методом скретч-тестирования адгезионной прочности для покрытий, полученных на подложке из тантала, приведены на рис. 1.

состава 10 мол. %  $TiB_2$  — 90 мол. %  $WB_2$  и мишени состава 70 мол. %  $TiB_2$  — 30 мол. %  $WB_2$ . При температуре осаждения  $T_s = 970$  К была достигнута высокая твердость 60 ГПа для образцов состава 10 мол. %  $TiB_2$  — 90 мол. %  $WB_2$  и около 40 ГПа для образцов состава 70 мол. %  $TiB_2$  — 30 мол. %  $WB_2$ .

Процесс разрушения покрытий при царапании алмазным индентором можно разделить на несколько стадий (рис. 1). В начале процесса (область до  $L_{C1}$ ) происходит монотонное проникновение индентора в покрытие. При этом покрытие оказывает существенное сопротивление проникновению индентора, коэффициент трения немонотонно увеличивается (за счет шероховатости покрытия), сигнал АЭ сохраняется практически неизменным. Затем, при увеличении нагрузки (область от  $L_{C1}$  до  $L_{C2}$ ) уровень амплитуды АЭ начинает изменяться, изменяется и коэффициент трения, в то время как глубина

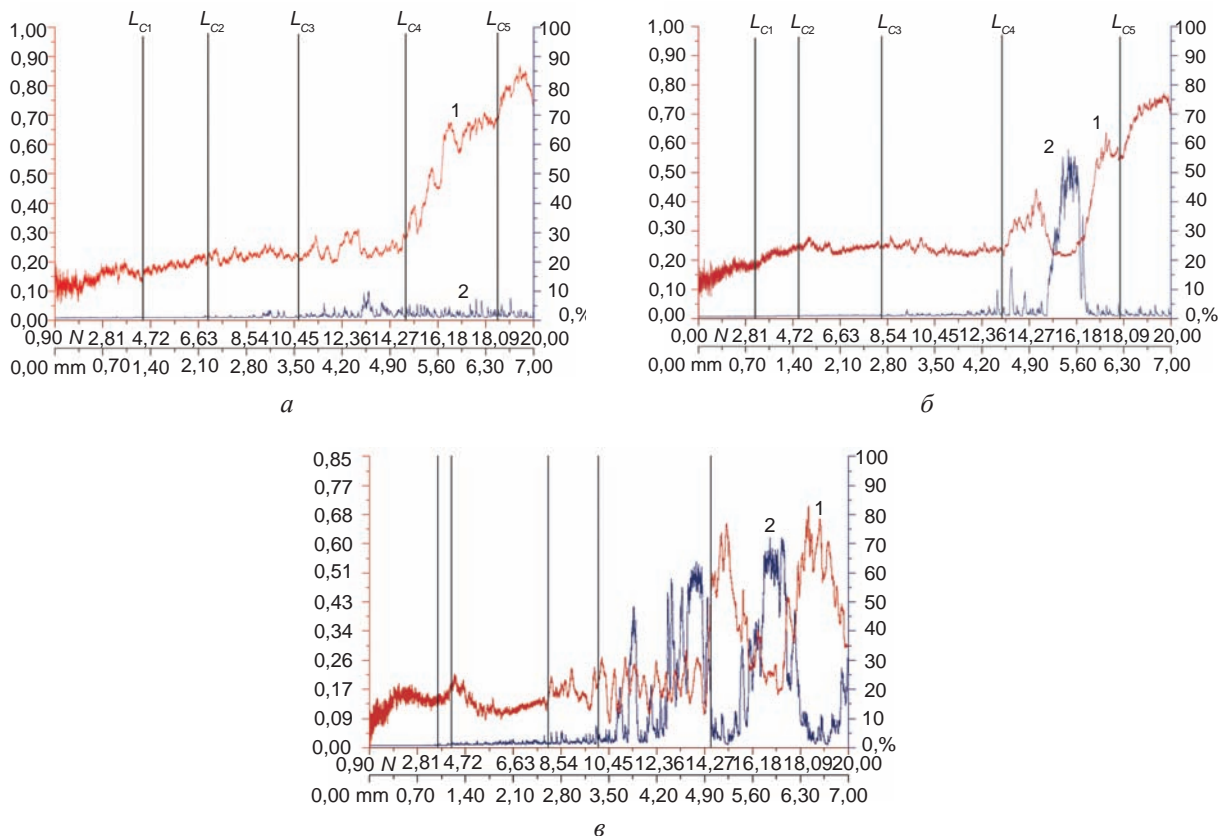


Рис. 1. Изменение усредненных значений коэффициента трения (спектр 1, левая шкала) и амплитуды акустической эмиссии (спектр 2, правая шкала) для покрытий, полученных распылением мишеней составов 10 мол. %  $TiB_2$  — 90 мол. %  $WB_2$  (а) и 70 мол. %  $TiB_2$  — 30 мол. %  $WB_2$  (б) при  $T_s = 970$  К, и для покрытий, полученных распылением мишени состава 70 мол. %  $TiB_2$  — 30 мол. %  $WB_2$  при  $T_s = 1170$  К (в)

В качестве образцов использовались покрытия, полученные распылением мишени

проникновения индентора увеличивается несущественно. Последующее увеличение

нагрузки (область от  $L_{C2}$  до  $L_{C3}$ ) приводит к немонотонному изменению коэффициента трения при практически неизменной глубине проникновения индентора. При дальнейшем увеличении нагрузки наблюдается появление отдельных сколов покрытий, увеличивается коэффициент трения, при этом также увеличивается глубина проникновения индентора (области далее точки  $L_{C4}$ ).

Во избежание погрешностей при определении коэффициента трения, связанных с появлением трещин при увеличении нагрузки на индентор, анализ этого параметра проводился на участках испытаний до образования скоплений трещин и разрушения покрытий, т. е. на участках до  $L_{C3}$ . Полученные для этих участков испытаний покрытий данные показывают, что увеличение содержания Ti в покрытии повышает коэффициент трения от 0,12–0,17 (для разных состояний покрытия, полученного распылением мишени 10 мол. %  $TiB_2$  — 90 мол. %  $WB_2$ ) до 0,13–0,19 (для аналогичных состояний покрытия, полученного распылением мишени 70 мол. %  $TiB_2$  — 30 мол. %  $WB_2$ ). Появление пика акустической эмиссии в области между точками  $L_{C4}$  и  $L_{C5}$  связано с появлением трещин и сколов из-за хрупкого разрушения покрытия (рис. 2б,  $L_{C5}$ ).

Если сравнить дорожки износа на разных стадиях  $L_C$  для покрытия с малым содержанием менее пластичной, но более твердой  $TiB_2$ -составляющей (рис. 2а), и для покрытия со сравнительно большим содержанием  $TiB_2$ -составляющей (рис. 2б), то видно, что при большом содержании  $TiB_2$  проявляется явно выраженный хрупкий износ, особенно на стадиях  $L_{C4}$ – $L_{C5}$ .

При больших нагрузках свыше 10 Н в случае малого содержания Ti (рис. 2а) образуются трещины малой длины с относительно большой плотностью их образования. Большое содержание атомов титана в покрытии вследствие образования сильной связи Ti–В приводит к повышению хрупкости материала. Это проявляется в образовании больших сколов (рис. 2б,  $L_{C4}$ ) при меньших нагрузках 13–17 Н.

Таким образом, из полученных результатов видно, что увеличение содержания

W приводит к большей пластичности покрытия. Это проявляется в образовании трещин при больших нагрузках (табл. 1).

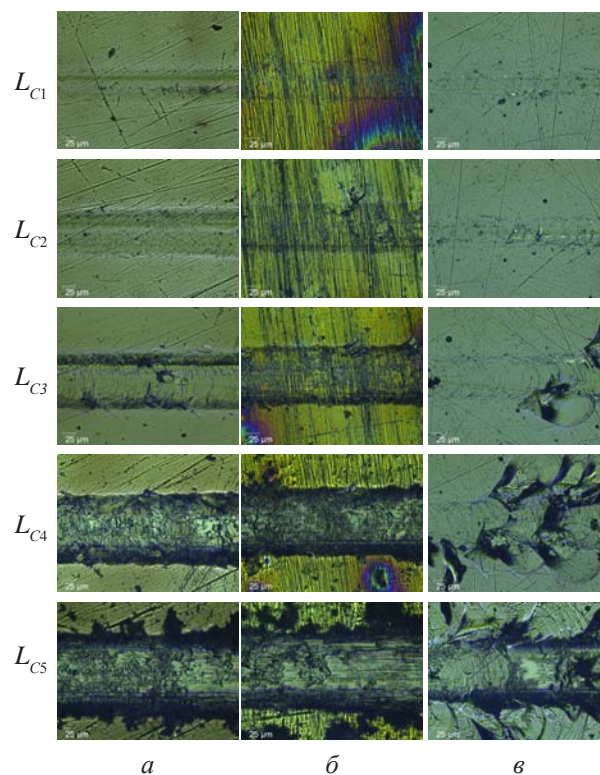


Рис. 2. Дорожки износа в области нагрузок критических точек  $L_C$  для покрытий, полученных распылением мишени составов 10 мол. %  $TiB_2$  — 90 мол. %  $WB_2$  (а) и 70 мол. %  $TiB_2$  — 30 мол. %  $WB_2$  (б) при  $T_s = 970$  К, и для покрытий, полученных распылением мишени состава 70 мол. %  $TiB_2$  — 30 мол. %  $WB_2$  при  $T_s = 1170$  К (в)

По данным рентгенодифракционного анализа в исследуемых покрытиях происходит формирование наноструктурного (размер кристаллитов от 3 до 100 нм) состояния. При малом содержании атомов титана в покрытии (до  $Ti/W = 1,89/33,1 = 0,057$ ) происходит преимущественное формирование низшего состояния боридов  $\beta$ -(W, Ti)B с ромбической решеткой структурного типа CrB (пространственная группа Cmcm). При большом содержании атомов титана формируется фаза  $(Ti, W)B_2$  с гексагональной решеткой (структурный тип  $AlB_2$ ). Этот переход происходит через образование двухфазного состояния из  $\beta$ -(W, Ti)B и  $(Ti, W)B_2$ -фаз при содержании титана от 0,2 до 10 ат. % [12].

Если сопоставить полученные результаты механических испытаний с данными рентгенодифракционного анализа, то видно,

**Критическая нагрузка  $L_c$  для покрытий, полученных распылением мишеней составов 10 мол. %  $TiB_2$  — 90 мол. %  $WB_2$  и 70 мол. %  $TiB_2$  — 30 мол. %  $WB_2$  при разных условиях осаждения**

Состав мишени	$T_s$ , К	Подложка	$L_c$ , Н				
			1	2	3	4	5
10 мол. % $TiB_2$ — 90 мол. % $WB_2$	970	Ta	4,411	7,010	10,619	14,899	18,562
10 мол. % $TiB_2$ — 90 мол. % $WB_2$	970	X12Ф1	10,078	11,316	17,958	24,571	29,262
70 мол. % $TiB_2$ — 30 мол. % $WB_2$	970	Ta	3,194	4,946	8,301	13,171	17,934
70 мол. % $TiB_2$ — 30 мол. % $WB_2$	1170	Ta	3,633	4,165	8,025	10,015	14,509

что наибольшую стойкость к образованию хрупких трещин показали покрытия с повышенным содержанием W, при котором происходит образование двухфазного состояния ( $\beta$ -(W,Ti)В и (Ti,W)В<sub>2</sub>). Это приводит к большей пластичности покрытия и образованию трещин при сравнительно больших нагрузках.

Увеличение температуры осаждения до  $T_s = 1170$  К приводит к повышению твердости для покрытий с большим содержанием  $TiB_2$ -составляющей от 39 ГПа при  $T_s = 970$  К до 47 ГПа при  $T_s = 1170$  К. При этом происходит значительное снижение адгезионной прочности покрытий, что проявляется в уменьшении величин  $L_{c4}$  и  $L_{c5}$  на 24 % (с 13,171 до 10,015 Н) и 20 % (с 17,934 до 14,509 Н) соответственно (табл. 1). Причиной понижения адгезионной прочности является хрупкий характер разрушения под нагрузкой покрытий, полученных при высокой температуре  $T_s = 1170$  К. Это видно из снимков дорожек износа в области нагрузок критических точек  $L_{c4}$  и  $L_{c5}$  (рис. 2в). В этом случае образуются хрупкие волнообразные сколы большой площади, приводящие к разрушению и отделению участков покрытий по всему периметру дорожки износа. Проявление хрупкого разрушения также можно видеть на рис. 1в по сильному увеличению амплитуды АЭ.

Для оценки влияния твердости подложки на адгезионную прочность сверхтвердых покрытий образцы с наибольшей твердостью (состав мишени 10 мол. %  $TiB_2$  — 90 мол. %  $WB_2$ ) были получены осаждением при  $T_s = 970$  К

на твердую подложку стали X12Ф1 после специальной термической обработки, позволяющей достичь твердости 9,1 ГПа.

Полученные для этой системы результаты скретч-исследований изменения усредненных значений коэффициента трения и амплитуды АЭ приведены на рис. 3.

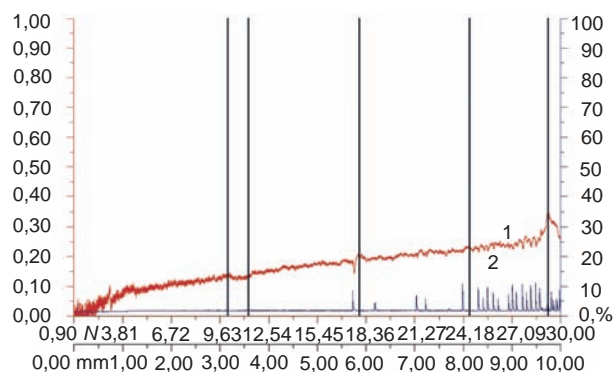


Рис. 3. Изменение усредненных значений коэффициента трения (спектр 1, левая шкала) и амплитуды акустической эмиссии (спектр 2, правая шкала) для покрытия, осажденного на подложку из стали X12Ф1 ( $T_s = 970$  К)

Видно, что в этом случае даже при самых больших нагрузках хрупкого разрушения не происходит, что проявляется в отсутствии сильных всплесков на кривой АЭ, а канавка износа при  $L_{c5}$  имеет однородный характер без хрупких сколов и даже при истирании покрытия до подложки достаточно однородна (рис. 4).

Как следует из данных скретч-тестирования, такое покрытие имеет относительно низкий коэффициент трения (на первом участке 0,07–0,1) при практически отсутствующем сильном дефектообразовании

и выкрашивании. Сочетание этих двух эффектов можно связать с присущей указанным покрытиям сверхвысокой твердостью при сравнительно высоком содержании  $WB_2$ -составляющей.

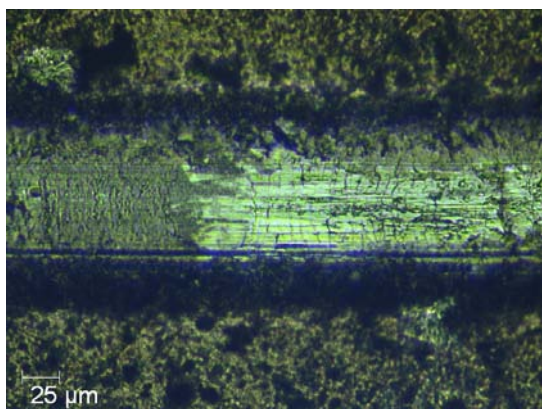


Рис. 4. Дорожка износа в области нагрузок критической точки  $L_{CS}$  для покрытия, осажденного на подложку из стали X12Ф1

В табл. 1 приведены результирующие данные по значениям всех критических нагрузок, из которых видно, что как на начальном этапе образования (первые трещины,  $L_{C1}$ ), так и до максимальной нагрузки истирания покрытия до подложки, образцы, полученные осаждением на подложку из стали X12Ф1, отличаются существенно более высокими значениями критических нагрузок. Особенно это заметно для малых нагрузок до образования первых трещин ( $L_{C1}$ ). Критические нагрузки до  $L_{C1}$  в случае покрытия на подложке X12Ф1 более чем в два раза превышают аналогичные характеристики покрытия на подложке из тантала.

Таким образом, преимущество квазибинарной боридной системы в отличие от отдельно взятых составляющих состоит в возможности достижения в одном монослойном покрытии высокой твердости, присущей  $TiB_2$ -фазе в сочетании с высокой прочностью за счет образования композиционной структуры с  $WB_2$ -составляющей.

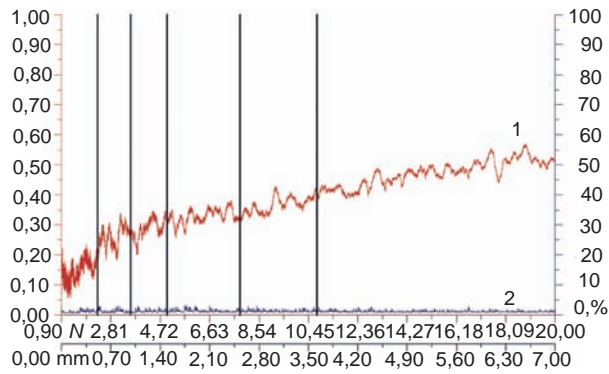
Как видно из полученных результатов, наиболее высокая адгезионная прочность достигнута для покрытий системы Ti-W-B, полученных распылением мишени состава 10 мол. %  $TiB_2$  — 90 мол. %  $WB_2$ .

Карбиды являются второй группой элементов с высокой теплотой образования,

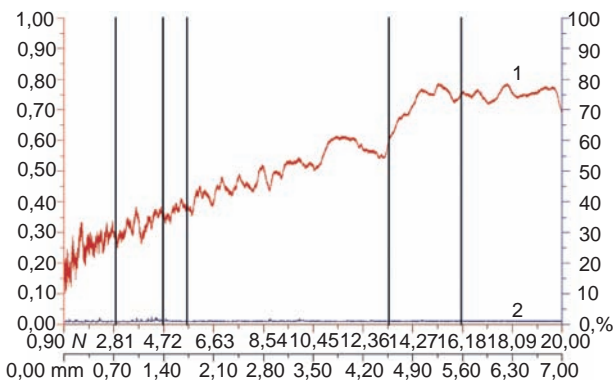
а потому имеют стабильно высокие физико-механические свойства. Так, нашедшее наиболее широкое применение покрытие  $TiC$ , обладает высокой твердостью, что обеспечивает надежную защиту от износа. Однако диффузионная стойкость у него существенно ниже, чем, например, у  $TiN$ , поэтому оно хуже защищает от луночного износа. Стойкость к окислительному износу у покрытия на основе  $TiC$  также невысокая. Все это ограничивает его применение, создавая необходимость моделирования фазово-структурного состояния путем создания многоэлементных композиций, одной из наиболее перспективных среди которых является квазибинарная система Ti-W-C. Исследования, проведенные для определения адгезионной прочности покрытий аналогичного состава, но для системы Ti-W-C показали, что при составе распыляемой мишени 10 мол. %  $TiC$  — 90 мол. %  $WC$  наивысшие свойства проявляются при большой температуре 1120–1220 К. При этом по сравнению с низкой температурой осаждения 670 К происходит увеличение поверхностной твердости от 30 до 37 ГПа. Следует отметить, что как и в случае системы Ti-W-B, в системе Ti-W-C, полученной распылением мишени состава 90 мол. %  $WC$ –10 мол. %  $TiC$  при температуре 1120–1220 К, характерным является образование двухфазного состояния ((Ti,W)C-фаза с кубической решеткой структурного типа NaCl и  $\alpha-W_2C$ -фаза с гексагональной плотноупакованной решеткой) [13].

Коэффициент трения карбидных покрытий значительно выше, чем боридных (это коррелирует с меньшей твердостью карбидных покрытий) и составляет на первых участках 0,25–0,30 для низкой и средней температуры осаждения и меньшую величину 0,2 для наибольшей  $T_s = 1220$  К (рис. 5). При этом пропорционально повышению температуры увеличивается и абразивная стойкость покрытий. Следует отметить, что данные рис. 5 и 6 относятся к покрытиям, осажденным на танталовую подложку. При этом в отличие от боридных покрытий, в случае карбидных покрытий акустическая эмиссия на всех участках (и при всех нагрузках) испытаний достаточно низка. Это свидетельствует об

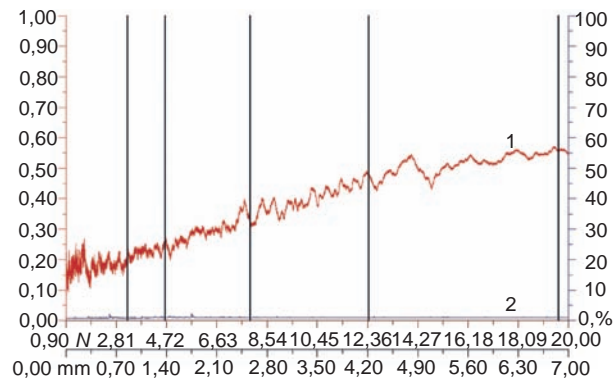
отсутствии явно выраженного хрупкого износа и подтверждается данными исследования в области дорожки износа (рис. 6).



а



б



в

Рис. 5. Изменение усредненных значений коэффициента трения (спектр 1, левая шкала) и амплитуды акустической эмиссии (спектр 2, правая шкала) для покрытий, полученных распылением мишени состава 10 мол. % TiC — 90 мол. % WC при  $T_s = 670$  К (а),  $T_s = 1070$  К (б) и  $T_s = 1220$  К (в)

Видно, что в случае карбидных покрытий износ однородный (без больших вырывов) для всех температур осаждения покрытий. Такой характер износа можно связать с относительно небольшой твердостью покрытий и гораздо меньшей разницей между твердостью «покрытие — танталовая подложка», чем для диборидных покрытий.

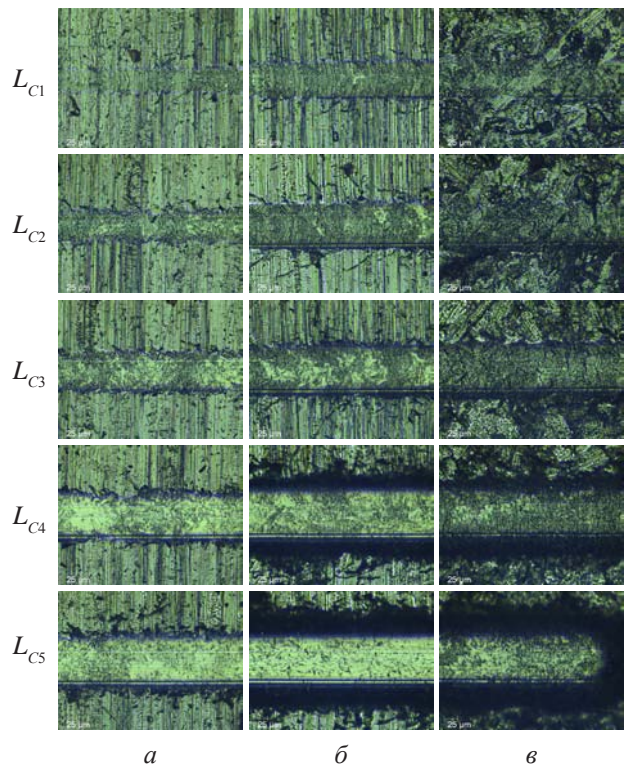


Рис. 6. Дорожки износа в области нагрузок критических точек  $L_C$  для покрытий, полученных распылением мишени состава 10 мол. % TiC — 90 мол. % WC при температуре осаждения  $T_s = 670$  К (а),  $T_s = 1070$  К (б) и  $T_s = 1220$  К (в)

В табл. 2 представлена критическая нагрузка  $L_C$  для покрытий, полученных распылением мишени состава 10 мол. % TiC — 90 мол. % WC при разной температуре осаждения.

Таблица 2  
Критическая нагрузка  $L_C$  для покрытий, полученных распылением мишени состава 10 мол. % TiC — 90 мол. % WC

$T_s, \text{ К}$	$L_C, \text{ Н}$				
	1	2	3	4	5
670	2,31	3,56	4,98	7,8	10,77
1070	2,88	4,69	5,62	13,35	16,14
1220	3,23	4,65	7,9	12,4	19,63

Если сопоставить по абсолютным значениям абразивную стойкость, определяемую величиной критической нагрузки истирания ( $L_{C5}$ ) (табл. 1 и 2), то, несмотря на значительно меньшую твердость, значения критической нагрузки  $L_{C5}$  при аналогичных



условиях в случае карбидных покрытий даже превосходит боридные, по-видимому, из-за большей пластичности двухфазных карбидных покрытий.

Работа выполнена в рамках комплексной госбюджетной НИР 0113U001079, финансируемой Министерством образования и науки Украины, и исследований, проводимых в соответствии с соглашением 14.594.21.0010 (идентификатор работ RFMEFI62114X0005).

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что наивысшей твердостью 60 ГПа в поверхностном слое толщиной 0,5–0,7 мкм обладают покрытия системы Ti-W-B, полученные при температурах осаждения 970–1170 К при содержании TiB<sub>2</sub>-составляющей в распыляемой мишени 10–31 мол. %. Твердость покрытий системы W-Ti-C, полученных в аналогичных условиях, достигает своего максимума 37 ГПа при температуре осаждения 1070 К.
2. Показана необходимость оптимизации получаемых характеристик покрытий с учетом свойств подложки. В случае относительно пластичной подложки из тантала с поверхностной твердостью 5,2 ГПа увеличение твердости покрытия при высокой температуре его осаждения сопровождается падением адгезионной стойкости из-за хрупкого разрушения.
3. Высокотвердые покрытия показали наибольшую адгезионную прочность при их осаждении на наиболее твердую легированную стальную подложку с твердостью поверхностного слоя 9,1 ГПа. В случае системы Ti-W-B максимальное значение достигнуто для состава 10 мол. % TiB<sub>2</sub> — 90 мол. % WB<sub>2</sub>.
4. Выявлено, что повышение содержания W приводит к увеличению пластичности покрытий боридных и карбидных систем. При значительно меньшей твердости карбидов квазибинарных систем в сравнении с диборидами, их значение абразивной стойкости превосходит боридные, предположительно вследствие большей пластичности двухфазных карбидных покрытий.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites / S. Veprek, M. G. J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka // *Thin Solid Films* — 2005. — Vol. 476, Is. 1. — P. 1–29.
2. Toughening of hard nanostructural thin films: a critical review / S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du // *Surf. Coat. Tech.* — 2005. — Vol. 198, Iss. 1–3. — P. 2–8.
3. Veprek S. The search for novel, superhard materials / S. Veprek // *J. Vac. Sci. Technol.* — 1999. — Vol. A17, Is. 5. — P. 2401–2420.
4. Zhang R. F. Phase stabilities of self-organized nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites and of Ti<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> solid solutions studied by ab initio calculation and thermodynamic modeling / R. F. Zhang, S. Veprek // *Thin Solid Films* — 2008. — Vol. 516, Is. 8. — P. 2264–2275.
5. Mayrhofer P. H. Interfaces in nanostructured thin films and their influence on hardness / P. H. Mayrhofer, H. Clemens, C. Mitterer // *Z. Metallkd.* — 2005. — Vol. 96, No. 5. — P. 468–480.
6. Self-organized nanocolumnar structure in superhard TiB<sub>2</sub> thin films / P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, J. G. Wen, J. E. Greene, I. Petrov // *Appl. Phys. Lett.* — 2005. — Vol. 86, Is. 13. — P. 131909–3.
7. Sobol' O. V. On advantages of X-ray schemes with orthogonal diffraction vectors for studying the structural state of ion-plasma coatings / O. V. Sobol', O. A. Shovkoplyas // *Tech. Phys. Lett.* — 2013. — Vol. 39, Is. 6. — P. 536–539.
8. Microstructural design of hard coatings / P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens // *Prog. Mater. Sci.* — 2006. — Vol. 51, Is. 8. — P. 1032–1114.
9. Analysis of local regions near interfaces in nanostructured multicomponent (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N coatings produced by the cathodic-arc-vapor-deposition from an arc of an evaporating cathode / R. Krause-Rehberg, A. D. Pogrebnyak, V. N. Borisyuk, M. V. Kaverin, A. G. Ponomarev, M. A. Bilokur, K. Oyoshi, Y. Takeda, V. M. Beresnev, O. V. Sobol' // *Phys. Met. Metallogr.* — 2013. — Vol. 114, Is. 8. — P. 672–680.
10. Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности / Н. А. Азаренков, О. В. Соболев, В. М. Береснев, А. Д. Погребняк, С. В. Литовченко, О. Н. Иванов. — Сумы: Сумский государственный университет, 2012. — 683 с.
11. Valli J. A review of adhesion test methods for

- thin hard coatings / J. Valli // *J. Vac. Sci. Technol.* — 1986. — Vol. A4, Is. 6. — P. 3007–3014.
12. Шовкопляс О. А. Вплив термічної та радіаційної дій на фазовий склад, структуру й напружено-деформований стан покриттів системи Ti-W-B, осаджених з іонно-атомних потоків / О. А. Шовкопляс, О. В. Соболю // *Ж. Нано-електрон. фіз.* — 2014. — Т. 6, № 2. — С. 02024–6.
- Sobol' O. V. Influence of the thermal factor on the structural and substructural states of the quasi-binary TiC-WC system ion-plasma coatings / O. V. Sobol', O. A. Shovkoplyas // *J. Nano-Electron. Phys.* — 2014. — Vol. 6, No. 4. — P. 03071–4.
- LITERATURA**
1. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites / S. Veprek, M. G. J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka // *Thin Solid Films* — 2005. — Vol. 476, Is. 1. — P. 1–29.
  2. Toughening of hard nanostructural thin films: a critical review / S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, H. Du // *Surf. Coat. Tech.* — 2005. — Vol. 198, Iss. 1–3. — P. 2–8.
  3. Veprek S. The search for novel, superhard materials / S. Veprek // *J. Vac. Sci. Technol.* — 1999. — Vol. A17, Is. 5. — P. 2401–2420.
  4. Zhang R. F. Phase stabilities of self-organized nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites and of Ti<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> solid solutions studied by ab initio calculation and thermodynamic modeling / R. F. Zhang, S. Veprek // *Thin Solid Films* — 2008. — Vol. 516, Is. 8. — P. 2264–2275.
  5. Mayrhofer P. H. Interfaces in nanostructured thin films and their influence on hardness / P. H. Mayrhofer, H. Clemens, C. Mitterer // *Z. Metallkd.* — 2005. — Vol. 96, No. 5. — P. 468–480.
  6. Self-organized nanocolumnar structure in superhard TiB<sub>2</sub> thin films / P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, J. G. Wen, J. E. Greene, I. Petrov // *Appl. Phys. Lett.* — 2005. — Vol. 86, Is. 13. — P. 131909–3.
  7. Sobol' O. V. On advantages of X-ray schemes with orthogonal diffraction vectors for studying the structural state of ion-plasma coatings / O. V. Sobol', O. A. Shovkoplyas // *Tech. Phys. Lett.* — 2013. — Vol. 39, Is. 6. — P. 536–539.
  8. Microstructural design of hard coatings / P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens // *Prog. Mater. Sci.* — 2006. — Vol. 51, Is. 8. — P. 1032–1114.
  9. Analysis of local regions near interfaces in nanostructured multicomponent (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N coatings produced by the cathodic-arc-vapor-deposition from an arc of an evaporating cathode / R. Krause-Rehberg, A. D. Pogrebnyak, V. N. Borisyuk, M. V. Kaverin, A. G. Ponomarev, M. A. Bilokur, K. Oyoshi, Y. Takeda, V. M. Beresnev, O. V. Sobol' // *Phys. Met. Metallogr.* — 2013. — Vol. 114, Is. 8. — P. 672–680.
  10. Materialovedenie neravnovesnogo sostoyaniya modifitsirovannoj poverhnosti / N. A. Azarenkov, O. V. Sobol', V. M. Beresnev, A. D. Pogrebnyak, S. V. Litovchenko, O. N. Ivanov. — Sumy: Sumskij gosudarstvennyj universitet, 2012. — 683 p.
  11. Valli J. A review of adhesion test methods for thin hard coatings / J. Valli // *J. Vac. Sci. Technol.* — 1986. — Vol. A4, Is. 6. — P. 3007–3014.
  12. Shovkoplyas O. A. Vpliv termichnoї ta radiacijnoї dij na fazovij sklad, strukturu j naпружено-деформованij стан покриттів системи Ti-W-B, осаджених з іонно-атомних потоків / О. А. Шовкопляс, О. В. Соболю // *Ж. Нано-електрон. фіз.* — 2014. — Vol. 6, No. 2. — P. 02024–6.
  13. Sobol' O. V. Influence of the thermal factor on the structural and substructural states of the quasi-binary TiC-WC system ion-plasma coatings / O. V. Sobol', O. A. Shovkoplyas // *J. Nano-Electron. Phys.* — 2014. — Vol. 6, No. 4. — P. 03071–4.