

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ Zr-Ti-Si-N, Ti-Hf-Si-N

*В.В. Грудницкий¹, М.Ю. Смолякова², У.С. Немченко¹, В.М. Береснев¹, А.Д. Погребняк³,
О.В. Соболев⁴, Д.А. Колесников², П.В. Турбин⁵, М.В. Каверин³*

*¹Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
Харьков, Украина, E-mail: beresnev-scpt@yandex.ua;*

*²Центр коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств
наноматериалов» Белгородского государственного национального исследовательского
университета, Белгород, Россия;*

*³Сумской государственной университет, Сумы, Украина
E-mail: alexpr@i.ua;*

*⁴Харьковский национальный технический университет ХПИ,
Харьков, Украина;*

*⁵Научный физико-технологический центр МОНМС и НАН Украины,
Харьков, Украина
E-mail: turbin-scpt@yandex.ua*

Изучены механические и триботехнические сравнительные характеристики нанокompозитных покрытий Zr-Ti-Si-N и Ti-Hf-Si-N. Покрытия Ti-Hf-Si-N обладают высокой твердостью $H = (48,4 \pm 1,4)$ ГПа и модулем упругости $E = (520 \pm 12)$ ГПа. Установлено, что коэффициент трения для покрытий Ti-Hf-Si-N составляет 0,736, а для Zr-Ti-Si-N – 0,705.

ВВЕДЕНИЕ

В процессе эксплуатации поверхностный слой различных изделий подвергается сильным механическому, тепловому и химическому воздействиям. Потеря работоспособности деталей машин во многих случаях происходит в результате повреждения их поверхности, что проявляется в эрозии, коррозии, истирании и т. п. Наиболее перспективный путь улучшения эксплуатационных характеристик изделий – придание поверхностным слоям заданных свойств или направленная модификация поверхности. Эффективным достижением оптимальной композиции свойств конкретного изделия является нанесение на его поверхность покрытия, позволяющего совершенствовать или формировать новые свойства поверхности.

В последнее время большое внимание уделяется разработке наноструктурных материалов в виде покрытий с высокими механическими свойствами и, в частности нанокompозитов с твердостью 40...100 ГПа, высокой термической стабильностью и высокой стойкостью к окислению, которые формируются путем структурной самоорганизации материала. Материалы, создающие сверхструктуру, могут быть металлами, нитридами, карбидами, боридами или оксидами разных элементов, а также комбинациями двух или нескольких слоев, например: слоя, созданного нитридом, карбидом, боридом или оксидом одного металла и слоя – из другого металла [1, 2].

Достижимое при этом в нанокompозитах сверхтвердое состояние предполагает подавление процессов роста зародышевых трещин, генерацию и распространение обеспечивающих пластический сброс деформации дислокаций при уменьшении размеров

нанокристаллитов до 10 нм и отсутствие характерной для наноструктурных материалов аномальной зависимости Холла-Петча [3]. Создание и исследование поликристаллических покрытий является одним из перспективных направлений развития нанотехнологий получения новых материалов.

Для совершенствования свойств покрытий на основе нитридов переходных металлов предложена модель, сформированная на добавлении в покрытия легирующего элемента X (например, Mo, Cr, Al, Si, Zr, B) [4, 5]. При малой концентрации дополнительного элемента, в пределах 4...10 %, изменяются физико-механические характеристики (твердость, термическая стабильность), зависящие от структурно-фазового состояния полученных покрытий. В основу данной модели положено то, что увеличение твердости покрытия связано с эффектом растворения дополнительного металла в нитриде переходного металла. При этом атомы дополнительного металла встраиваются в кристаллическую решетку нитрида переходного металла и из-за различия атомных радиусов создают в них напряжения, препятствующие деформации, что и увеличивает твердость и сопротивление сдвигу.

Другая модель, позволяющая значительно улучшить физико-механические характеристики покрытий предложена S. Verpek и его соавторами. В основу ее положена концепция размерного эффекта нанокристаллитов (размером 4...10 нм) нитрида переходного металла, обволакиваемых аморфной оболочкой (монослоем) нитрида легирующего элемента [6–9]. Для таких покрытий реализуется принцип термической стабильности наносостояний путем термодинамически контролируемой сегрегации вторичных фаз нерастворимых в объеме кристалличе-

ских зерен. Таким материалом нанокompозитных покрытий является Ti-X-N, где X – алюминий, кремний или бор.

Однако эти два механизма формирования покрытий могут действовать совместно при ионно-плазменном осаждении: реактивном магнетронном распылении, вакуумно-дуговом осаждении).

Целью настоящей работы является синтез и исследование физико-механических свойств, в частности твердости и триботехнических характеристик, нанокompозитных покрытий на основе нитридов переходных металлов Zr-Ti-Si-N, Ti-Hf-Si-N, полученных методом вакуумно-дугового осаждения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Покрытия осаждались на установке «Булат-6», оснащенной аксиально-симметричными электродуговыми испарителями и испарителем с применением сепарации пучка. Испаряемыми материалами являлись цельнолитые катоды следующего состава: Ti – 64,2 мас. %, Hf – 32,1 мас. %, Si – 3,7 мас. % и Zr – 72,3 мас. %, Ti – 27,1 мас. %, Si – 0,6 мас. %. Процесс напыления включал три этапа: очистку подложки в тлеющем разряде, ионную обработку поверхности образцов ионами многокомпонентной мишени (температура образцов не превышала 450 °C) и осаждение покрытия.

Очистка поверхности образца от загрязнений осуществлялась в тлеющем разряде при давлении $5 \cdot 10^{-2}$ Па и потенциале смещения $U_{cm} = 400$ В. Затем в вакуумную камеру подавался азот под давлением до $(5,5...6,0) \cdot 10$ Па и производилась активация поверхности исследуемых образцов.

Ионная очистка поверхности подложки проводилась бомбардировкой ионами титана подаваемым на подложку постоянным потенциалом смещения 1000 В в течение 5 мин (импульсно).

Осаждение покрытий проводилось путем подачи ВЧ-потенциала на подложку [10]. В качестве образцов использовались цилиндры из стали 45 диаметром 25 мм и высотой 4...5 мм. Перед нанесением покрытия поверхность образцов подвергалась электролитно-плазменному полированию, что обеспечивало снижение параметра шероховатости R_a от 0,63 до 0,09 мкм. Для изучения морфологии и структуры поверхности покрытий использовался электронно-ионный сканирующий микроскоп Quanta 200 3D, оснащенный рентгенофлуоресцентным микроанализатором EDAX с программным обеспечением. Фазовый состав и структура покрытия исследовались методами рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3 с компьютерным управлением и записью спектров. Для исключения влияния структуры и фазового состава подложки на получаемые в процессе съемки результаты использовался метод скользящего пучка, позволяющий проводить анализ в тонких приповерхностных слоях. Съемка проводилась в Cu_{α} -излучении с постоянным углом входа $\alpha = 5^{\circ}$. Исследование механических характеристик покрытий, в частности твердости, проводилось нанотвердомером Nano Indenter II (MTS Systems, USA) с применением индентора Берковича (трехгранной алмазной пирамиды). Адгезионная прочность и

процесс разрушения покрытий исследовались нанесением на поверхность царапин при непрерывно возрастающей нагрузке с помощью прибора скретч-тестер Revetest, CSM Instruments. В процессе испытаний определялась критическая нагрузка L_c , приводившая покрытие к разрушению [11]. Триботехнические испытания проводились на высокотемпературной машине трения High Temperature Tribometer, CSM Instruments на воздухе по схеме «шарик–диск» при температуре в 30 °C. В качестве контртела использовался шарик диаметром 6 мм, изготовленный из сертифицированного материала Al_2O_3 . Для триботехнических исследований применялись диски из стали P6M5 (HRC = 63) диаметром 50 мм и высотой 5 мм. Нагрузка при трении составляла 5,0 Н, скорость скольжения – 10 см/с, длина пути трения – 600 м.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследований микроструктуры в качестве подложки применялся кремний. Толщина покрытий составляла 1,0 мкм. Структура покрытий Ti-Hf-Si-N и Zr-Ti-Si-N характеризуется высоким уровнем микродеформаций решетки (свыше 1 %) [12, 13]. Результаты исследований покрытий показаны на рис. 1. Изучение покрытий на срезах, перпендикулярных поверхности подложки с помощью электронно-ионного сканирующего микроскопа Quanta 600 3D, свидетельствует, что полученные покрытия имеют явно выраженную столбчатую структуру.

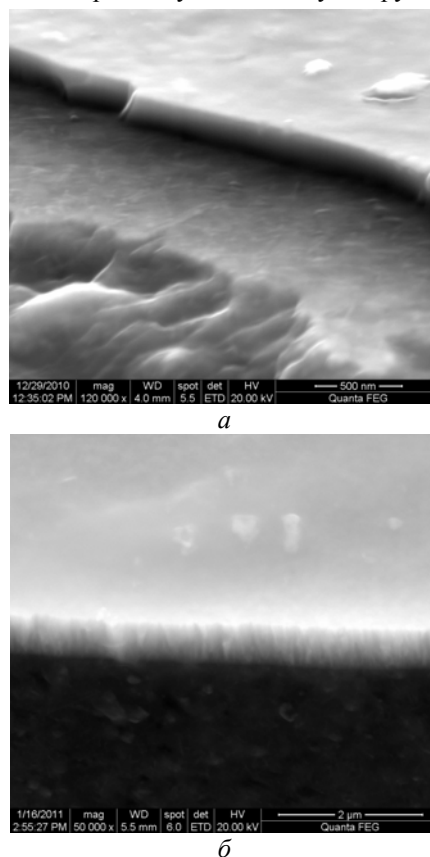


Рис. 1. Морфология поверхности покрытий, полученных при $P = 0,3$ Па; $U_{cm} = 200$ В: а – покрытие Ti-Hf-Si-N; б – покрытие Zr-Ti-Si-N

Результаты, полученные при изучения структуры и морфологии покрытий Ti-Hf-Si-N и Zr-Ti-Si-N, сильно различаются. Покрытия в зависимости от способа получения (с применением сепарации ионно-плазменного потока или без нее) имеют четко выраженную столбчатую структуру с диаметром колон 4,5...15 нм и 0,1 мкм, содержащих множество равноосных зерен и субзерен [14]. Таким образом, в случае диаметра колон 0,1 мкм истинный размер кристаллитов оказывается в пределах 15...25 нм.

Рентгеновские дифрактометрические методы исследования выявили, что покрытия Zr-Ti-Si-N и Ti-Hf-Si-N имеют однофазное кристаллическое состояние твердого раствора (Zr, Ti)N и (Ti, Hf)N [15, 16]. На рис. 2 приведены рентгеновские дифрактометрические спектры покрытий системы Ti-Hf-Si-N.

Рентгеноструктурные исследования Ti-Hf-Si-N выявили формирование двухфазной системы: твердого раствора замещения (Ti, Hf)N и α -Si₃N₄. Дифракционные пики первой фазы (Ti, Hf)N находятся между пиками мононитридов TiN и HfN, в связи с чем данная фаза индицирована как твердый раствор замещения (Ti, Hf)N; предположительно размытые пики слабой интенсивности, присутствующие на дифракционном спектре в интервале углов $2\theta = 40...60^\circ$, относятся к спектру пиков второй α -Si₃N₄-фазы.

В случае сепарации (образцы 23 и 37) размер кристаллитов определяется в пределах 9,5...10,0 нм. Период решетки в среднем составляет 0,435 нм, что по правилу Вегарда для твердых растворов (Ti, Hf)N соответствует составу металлических атомов: Hf – 40 ат. % и Ti – 60 ат. %.

Для образцов 23, 37 с покрытиями, полученными с помощью прямого пучка, размер кристаллитов значительно меньше: 4,0...4,5 нм (возможно из-за более высокой мощности потока). При этом повышение ВЧ-потенциала, подаваемого на подложку от 100 до 200 В, приводит к уменьшению размера кристаллитов от 4,5 до 4,0 нм. Период решетки составляет 0,443 нм, что соответствует составу металлических атомов Hf – 65 ат. % и Ti – 35 ат. %.

Следует отметить при подаваемом на подложку потенциале смещения в 200 В появление разнонаправленного сдвига дифракционных пиков, характерного для деформационных дефектов упаковки при высоких сжимающих напряжениях.

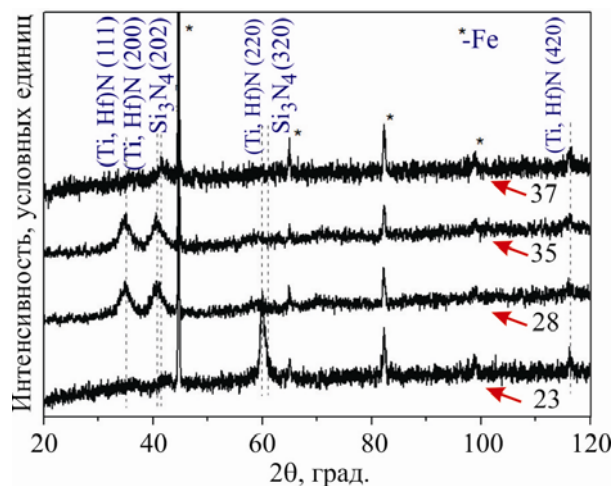


Рис. 2. Дифракционные спектры образцов покрытий Ti-Hf-Si-N: образцы 23 ($U_{см} = 100$ В, $P = 0,3$ Па) и 37 ($U_{см} = 200$ В, $P = 0,3$ Па) получены с применением сепарации ионно-плазменного потока; образцы 28 ($U_{см} = 100$ В, $P = 0,3$ Па) и 35 ($U_{см} = 200$ В, $P = 0,3$ Па) получены с помощью прямого пучка

Анализируя фазовый состав полученных покрытий Zr-Ti-Si-N, мы определили, что основной фазой является твердый раствор (Zr, Ti)N на основе кубической решетки структурированного NaCl [12]. Выявление нитрида кремния в качестве отдельной фазы не наблюдается, по-видимому, из-за значительного снижения присутствия в покрытии кремниевых атомов по сравнению с присутствием кремния в составе испаряемого материала (катода).

Измерения нанотвердости, проведенные с применением трехгранной пирамидки Берковича, показали, что для серии образцов 28 нанотвердость $H = 42,1$ ГПа, модуль упругости $E = (390 \pm 17)$ ГПа, а для серии образцов 35 с покрытием Ti-Hf-Si-N нанотвердость $H = (48,4 \pm 1,4)$ ГПа, модуль упругости $E = (520 \pm 12)$ ГПа. В случае образцов Zr-Ti-Si-N нанотвердость $H = 40,8$ ГПа, модуль упругости $E = 562$ ГПа [17].

Результаты трибологических испытаний синтезированных покрытий приведены в таблице.

Коэффициент трения в контакте покрытие-контртело (шарик из Al₂O₃) составил для Ti-Hf-Si-N 0,736...0,582 в зависимости от способа получения (прямоточным потоком или сепарированным), а также от фазового состава.

Трибологические свойства нанокompозитных покрытий на основе Zr-Ti-Si-N и Ti-Hf-Si-N

Состав покрытия	Температура испытаний, °С	Износ образца, мм ³ /Н/м	Износ контртела, мм ³ /Н/м	Коэффициент трения	
				начальный	при испытании
Zr-Ti-Si-N (полученное прямоточным потоком)	30	$2,215 \cdot 10^{-5}$	$3,141 \cdot 10^{-5}$	0,270	0,705
Ti-Hf-Si-N, образец 28	30	$1,954 \cdot 10^{-5}$	$4,726 \cdot 10^{-5}$	0,297	0,736
Ti-Hf-Si-N, образец 35	30	$1,47 \cdot 10^{-5}$	$3,047 \cdot 10^{-5}$	0,247	0,582

При трении наблюдался равномерный абразивный износ трущейся пары с выносом продуктов износа и накоплением их по краям канавки. Разрушение покрытий начинается с появлением трещин на дне канавки износа, что обуславливает увеличение локальных напряжений и силы трения. При этом покрытие начинает быстро истираться.

На рис. 3 приведены микрофотографии износа контртела из Al_2O_3 при трении с поверхностью покрытий Zr-Ti-Si-N и Ti-Hf-Si-N.

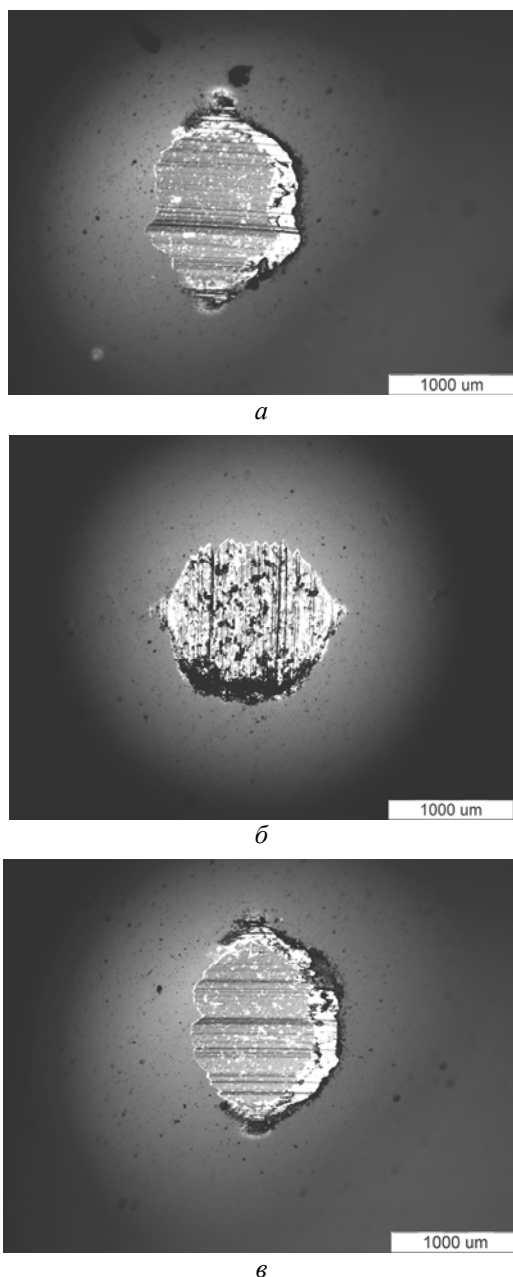


Рис. 3. Фотографии износа поверхности контртела: а – при трении с покрытием Zr-Ti-Si-N (полученным прямоточным потоком); б – при трении с покрытием Ti-Hf-Si-N (образец 28); в – при трении с покрытием Ti-Hf-Si-N (образец 35)

Как видно из приведенных фотографий (см. рис. 3), наибольший абразивный износ контртела наблюдается для покрытий Ti-Hf-Si-N (образец 35), сформированных из прямоточного пучка и имеющих высокую твердость.

Склерометрическим методом произведен анализ процесса разрушения и прочности адгезии сформированных покрытий по отношению к субстрату. Покрытия при царапании истираются, но не отслаиваются, т. е. разрушаются по когезионному механизму, связанному с пластической деформацией и образованием усталостных трещин в материале покрытия. Сравнительный анализ проведенных склерометрических исследований свидетельствует, что адгезионное разрушение покрытий системы Zr-Ti-Si-N наступает при нагрузке $F = 44,5$ Н, а для покрытия Ti-Hf-Si-N (образец 35) – при нагрузке $F = 47,1$ Н, для образца 28 – при нагрузке $F = 67,9$ Н. Это связано с наличием капельной составляющей при нанесении покрытий прямоточным ионно-плазменным потоком. Шероховатость синтезированных покрытий $R_a = 0,32...0,36$ мкм, а для покрытий, полученных с применением сепарированного потока, $R_a = 0,18$ мкм.

ВЫВОДЫ

1. Методом вакуумно-дугового осаждения из цельнолитых катодов сформированы нанокompозитные покрытия Zr-Ti-Si-N и Ti-Hf-Si-N. Полученные покрытия имеют столбчатую структуру. В зависимости от способа получения (прямоточным ионно-плазменным потоком или сепарированным) размер кристаллитов в покрытии Ti-Hf-Si-N изменяется от 10 до 4,5 нм. Размер кристаллитов в покрытиях Zr-Ti-Si-N наблюдался в пределах 15...20 нм.

2. Твердость покрытий Ti-Hf-Si-N, полученных из прямоточного потока, $H = (48,4 \pm 1,4)$ ГПа, модуль упругости $E = (520 \pm 12)$ ГПа. С применением сепарации ионно-плазменного потока твердость покрытий Ti-Hf-Si-N $H = 42,1$ ГПа, модуль упругости $E = (390 \pm 17)$ ГПа. Усредненная твердость покрытий на основе системы Zr-Ti-Si-N $H = 40,8$ ГПа при модуле упругости 392 ГПа.

3. Коэффициент трения в контакте покрытие-контртело (шарик из Al_2O_3) для покрытия Ti-Hf-Si-N наблюдался в пределах 0,736...0,582, а для покрытия Zr-Ti-Si-N по результатам склерометрических измерений – 0,705.

Работа выполнена в рамках научно-исследовательской работы, финансируемой Министерством образования и науки, молодежи и спорта Украины, номер государственной регистрации 0110U001257.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Д. Погребняк, А.П. Шпак, Н.А. Азаренков, В.М. Береснев. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий // УФН. 2009, т. 179, № 1, с. 35-64.
2. Наноструктурированные покрытия / Под. ред. Ф. Кавалейро, Д. де Хоссона. М.: «Техносфера», 2011, 752 с.
3. Н.А. Азаренков, О.В. Соболев, В.М. Погребняк, В.М. Береснев. Инженерия вакуумно-плазменных покрытий. Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2011, 351 с.
4. C.S. Sandu et. al. Model for the evolution of Nb-Si-N thin films as a function of Si content relating the nanostructure to electrical and mechanical properties

- // *Surface and Coatings Technology*. 2006, v. 201, p. 2897-2903.
5. C.S. Sandu et. al. Formation of composite ternary nitride thin films by magnetron sputtering co-deposition // *Surface and Coatings Technology*. 2006, v. 201, p. 4083-4089.
 6. S. Veprek, M.J.C. Veprek-Heijman. Industrial applications of superhard nanocomposite coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2008, v. 202, p. 5063-5073.
 7. H.C. Barshila et. al. Superhard nanocomposite coatings of TiN/Si₃N₄ prepared by reactive direct current unbalanced magnetron sputtering // *Surface and Coatings Technology*. 2006, v. 201, p. 329-337.
 8. S. Veprek. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites // *Thin Solid Films*. 2005, v. 476, p. 1-29.
 9. C.H. Zhang et. al. Microstructure, mechanical properties, and oxidation resistance of nanocomposite Ti-Si-N coatings // *Applied Surface Science*. 2006, v. 252, p. 6141-6153.
 10. О.М. Швець, В.М. Береснев, П.В. Турбин, В.В. Грудницький, У.С. Немченко, Д.А. Колесников. Применение импульсного ВЧ-генератора с ударным контуром в методе вакуумно-дугового осаждения при синтезе наноструктурированных покрытий // *ФИП*. 2011, т. 9, № 1, с. 32-39.
 11. Д.В. Штанский, М.И. Петрижик, И.А. Башкова и др. Адгезионные, фрикционные и деформационные характеристики покрытий Ti-(Ca, Zr)-(C, N, O, P) для ортопедических и зубных имплантов // *ФТТ*. 2006, т. 48, в. 7, с. 1231-1238.
 12. В.М. Береснев, О.В. Соболев, А.Д. Погребняк, П.В. Турбин, С.В. Литовченко. Термическая стойкость фазового состава, структуры и напряженного состояния ионно-плазменных конденсатов системы Zr-Ti-Si-N // *ЖТФ*. 2010, т. 80, № , с. 116-121.
 13. А.Д. Погребняк, А.П. Шпак, В.М. Береснев и др. Стехиометрия, фазовый состав и свойства сверхтвердых наноструктурных пленок Ti-Hf-Si-N, полученных с помощью вакуумно-дугового источника в высокочастотном разряде // *ПЖТФ*. 2011, т. 37, в. 13, с. 90-96.
 14. Д.В. Штанский, С.А. Кулинич, Е.А. Левашов, J.J. Moore. Особенности структуры и физико-механические свойства наноструктурных тонких пленок // *ФТТ*. 2003, т. 45, в. 6, с. 1122-1129.
 15. A.D. Pogrebnyak, A.P. Spak, V.M. Beresnev, F.F. Komarov, et al. Properties of superhard nanostructured coatings Ti-Hf-Si-N // *Вісник ХНУ ім. В.Н. Каразіна. Серія «Ядра, частинки, поля»*. 2011, №955, в. 2, с. 60-66.
 16. О.В. Соболев, А.Д. Погребняк, В.М. Береснев. Влияние условий получения на фазовый состав, структуру и механические характеристики вакуумно-дуговых покрытий системы Zr-Ti-Si-N // *ФММ*. 2011, т. 112, №2, с. 199-206.
 17. A.D. Pogrebnyak, O.V. Sobol, V.M. Beresnev, et al. Phase Composition Thermal Stability, Physical and Mechanical Properties of Superhard on Base Zr-Ti-Si-N Nanocomposite Coatings // *Nanostructured Materials and Nanotechnology IV: Ceramic Engineering and Science Proceedings*. Wiley. 2010, v. 31, №7, p. 127-138.

Статья поступила в редакцию 25.10.2011 г.

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ТА ТРИБОТЕХНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ Zr-Ti-Si-N, Ti-Hf-Si-N

*В.В. Грудницький, М.Ю. Смолякова, У.С. Немченко, В.М. Береснев, О.Д. Погребняк, О.В. Соболев,
Д.О. Колесніков, П.В. Турбін, М.В. Каверін*

Вивчено механічні та триботехнічні порівняльні характеристики нанокompозитних покриттів Zr-Ti-Si-N і Ti-Hf-Si-N. Покриття Ti-Hf-Si-N мають високу твердість $H = (48,4 \pm 1,4)$ ГПа і модуль пружності $E = (520 \pm 12)$ ГПа. Встановлено, що коефіцієнт тертя для покриттів Ti-Hf-Si-N становить 0,736, а для Zr-Ti-Si-N – 0,705.

PHYSICO-MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE COATINGS Zr-Ti-Si-N, Ti-Hf-Si-N

*V.V. Grudnitsky, M.Yu. Smolyakova, U.S. Nemchenko, V.M. Beresnev, A.D. Pogrebnyak, O.V. Sobol',
D.A. Kolesnikov, P.V. Turbin, M.V. Kaverin*

Studied the mechanical and tribological characteristics of nanocomposite coatings comparative Zr-Ti-Si-N and Ti-Hf-Si-N. Coating Ti-Hf-Si-N have high hardness $H = (48,4 \pm 1,4)$ GPa, the modulus of elasticity $E = (520 \pm 12)$ GPa. It is established that the coefficient of friction for coating Ti-Hf-Si-N is 0.736, while for Zr-Ti-Si-N - 0,705.