

УДК 620.178.1: 539.533

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ Ti-Al-N И СВЕРХТВЕРДЫХ Ti-Si-N НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ PVD В ВЧ РАЗРЯДЕ

А.Д. Погребняк^{*,*****}, В.М. Береснев^{**}, М.В. Ильяшенко^{*}, С.И. Проценко^{***},
С.Н. Дуб^{****}, П.В. Турбин^{**}, Г.В. Кирик^{*****}, А.П. Шипиленко^{*},
М.К. Кылышканов^{*****}, В.И. Грищенко^{*****}

^{*}Институт металлофизики имени Г.В. Курдюмова НАН Украины,
отдел пучковой модификации поверхности (Сумы)
Украина

^{**}Научный физико-технологичный центр МОН и НАН Украины (Харьков)
Украина

^{***}Сумской государственной университет (Сумы)
Украина

^{****}Институт сверхтвердых материалов имени В.Н. Бакуля НАН Украины (Киев)
Украина

^{*****}Концерн «Укросталл» (Сумы)
Украина

^{*****}Сумский национальный аграрный университет (Сумы)
Украина

^{*****}Восточно-Казахстанский государственный технический университет (Усть-
Каменогорск) Казахстан

^{*****}Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
Украина

Поступила в редакцию 20.12.2008

Впервые с помощью различных методов (Резерфордского обратного рассеяния ионов (RBS), сканирующей туннельной микроскопии (STM), растровой электронной микроскопии с микроанализом (SEM с EDS), дифракции рентгеновских лучей (XRD) включая скользящий пучок, измерения нанотвердости (H), модуля упругости (E)) проведены исследования нанокompозитных покрытий на основе Ti-Al-N и Ti-Si-N, конденсированные в вакууме, ионно-плазменным осаждением с ВЧ разрядом. Обнаружено то, что модуль упругости E уменьшается от 420 ГПа до 323 ГПа при увеличении глубины вдавливания наноиндентора, а твердость H изменяется с увеличением через максимум от 32,3 до 38,3 ГПа с последующим понижением до 30,3 ГПа, в случае твердого покрытия Ti-Al-N. В тоже время, зависимость твердости от нагрузки сверхтвердого покрытия Ti-Si-N уменьшается до 38,4 ГПа с увеличением глубины проникновения индентора, при уменьшении среднего значения модуля упругости от 447,5 до 363±17 ГПа. Строение нанокompозитных твердых и сверхтвердых покрытий имеет свои особенности и зависит от состояния подложки, условий конденсации, состава фаз и размера их зерен.

ВВЕДЕНИЕ

Область исследования нанокompозитных объектов является наиболее быстро развивающейся в современном материаловедении, поскольку сверхтонкая дисперсная структура становится причиной существенного улучшения, а в отдельных случаях коренного изменения свойств материала [1 – 3]. Исследования сверхмелкозернистых материалов показали, что уменьшение размера кристаллов ниже некоторой пороговой

величины может приводить к значительному изменению свойств.

С физической точки зрения переход к наносостоянию связан с появлением размерных эффектов, под которыми следует понимать комплекс явлений, связанных с изменением свойств вещества вследствие совпадения блока микроструктуры и некоторой критической длины, характеризующей явления (длина свободного пробега электронов и фотонов, толщина стенок до-

менов, критический радиус дислокационной петли и др.). В этой связи, наноматериалы можно классифицировать по геометрической форме и размерности структурных элементов, из которых они состоят. Анализ экспериментальных результатов показывает, что в таком твердом теле важную роль играет не только размер зерна, но и структурное состояние границ раздела (границ зерен) [4]. Поскольку количество атомов, расположенных на границах зерен в нанокompозитах (нанокристаллах) достигает $30 \div 50 \%$, то свойства становятся существенно зависимыми от строения границ зерен: ширины приграничной зоны, в которой параметр решетки отклоняется от структурного значения, разориентации зерен и границ, дефектности границ и величины свободного объема [5 – 8].

Нанокompозиты, как класс наноматериалов, характеризуются гетерогенной структурой, образованной практически не взаимодействующими фазами со средними размерами зерен менее 50 нм, а более точно в интервале $5 \div 35$ нм [4]. Как правило, такими структурными элементами являются аморфная матрица и включение нанокристаллической фазы.

Аморфная составляющая при этом способна наилучшим образом согласовываться с поверхностью нанокристаллитов и обеспечивать хорошее сцепление, что приводит к значительному увеличению прочности, а высокие механические свойства такого композита обеспечиваются малым размером второй фазы в сочетании с хорошей прочностью межзеренных границ. На сегодняшний день нанокompозитные материалы делятся на три класса по величине твердости: твердые нанокompозиты с твердостью $H \leq 40$ ГПа; сверхтвердые – в интервале от 40 ГПа до 80 ГПа и ультратвердые нанокompозитные покрытия с очень высокой твердостью ≥ 80 ГПа [9 – 12].

В данной работе рассматриваются нанокompозитные покрытия, которые получены с помощью ионно-плазменного осаждения в ВЧ разряде с твердостью лежащей в пределах от 30 ГПа до 50 ГПа, что соответствует первым двум классам. Таким образом,

целью данной работы является исследование структуры и свойств твердых, на основе Ti-Al-N нанокompозитных покрытий и сверхтвердых на основе Ti-Si-N защитных покрытий [13, 14].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

На образцы из стали 3 были конденсированы (нанесены) тонкие покрытия с помощью вакуумно-дугового источника с ВЧ разрядом (напряжением 100 В). В первом случае, были использованы сплавные катоды из Ti-Al (60%; 40%) с параметрами ионного пучка $I = 100$ А, в вакууме 5×10^{-4} Па. В другом случае, использовался спеченый из порошка катод из Ti-Si (с разным содержанием Si $\approx 5; 10; 15\%$) при опорном напряжении ($100 \div 300$) В и токе разряда 100 А (вакууме 5×10^{-4} Па). Толщина тонких покрытий составила от 2,8 до 3,2 мкм.

Испытания твердости проводились трехграным наноиндентером Берковича на нанотвердомере Nano Indentor II, MTS System Corporation, Oak Ridge TN (USA). Значение H (твердости) и E (модуля упругости) получались из кривых «нагрузки и разгрузки» по методике Оливера и Фарра [15]. Для изучения элементного состава и стехиометрии, полученных покрытий использовались энергодисперсионный анализ с EDS (на растровом электронном микроскопе PEMMA-103M) и Резерфордское обратное рассеяние (ROP) ионов $^4\text{He}^+$ с энергией $E = 1,3$ МэВ и $E = 2,297$ МэВ и H^+ ($E = 1,001$ МэВ). Угол обратного рассеяния составлял 170° , а энергетическое разрешение детектора из Si (Li) = 16 КэВ.

Для анализа структуры и фазового состава использовали сканирующий туннельный микроскоп (STM) и дифракцию рентгеновских лучей (XRD) включая скользящий пучок ($0,5^\circ$) с использованием установок ДРОН-3 и Advantage 8 (USA) с базой данных [16]. Сканирующая туннельная микроскопия основана на анализе полученных изображений поверхности в различных точках при разных напряжениях, что позволяло получить параметры данной структуры с разрешением менее 1 нм (при использова-

нии температуры жидкого азота).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В последних работах Verpek в соавторстве [13] и S. Нао в соавторстве [12] методами моделирования было показано значительное влияние *interface* (границы раздела) и примесей (в первую очередь кислорода) на резкое изменение твердости и термическую нестабильность в сверхтвердых нитридных нанокompозитных покрытиях. С помощью использования моделирования атомной структуры нитридных покрытий из Ti-N и Si-N и их границ раздела было обнаружено, что строение границ раздела и встраивание в решетку примесей приводит к изменению твердости в сторону уменьшения, а также к уменьшению температуры окисидирования.

Поэтому в наших экспериментах с получением и исследованием твердых Ti-Al-N и сверхтвердых Ti-Si-N нанокompозитных покрытий наряду с рентгеноструктурным анализом (XRD) были проведены исследования зонной структуры покрытий с помощью STM (сканирующего туннельного микроскопа), а также были осуществлены исследования элементного состава с помощью RBS и EDS анализа.

На рис. 1 представлены зависимости от напряжения потенциала иглы и поверхности синтезированных нитридных покрытий, из которых были получены параметры

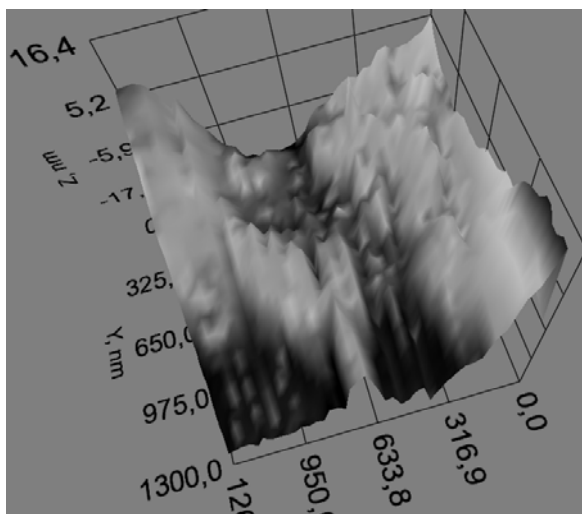


Рис. 1. Изображение поверхности образца с твердым нанокompозитным покрытием из Ti-Al-N, полученное с помощью STM (сканирующего туннельного микроскопа).

зонной структуры (с разрешением линии 1 нм). Как видно из рисунка наблюдается “сложное” строение поверхности покрытия с вершинами конусов размерами до 5,2 нм. Наблюдается чередующееся “строение”, мелкие неоднородности очень небольших размеров в виде строчки, соизмеримые с пределом разрешения установки.

На рис. 2 представлены энергетические спектры обратного рассеяния $^4\text{He}^+$, полученные от образцов с покрытием из Ti-Al-N на подложке из стали. Из рисунка и результатов моделирования видно, что концентрация Ti в покрытии составляет около 60 ат.%, концентрация же азота около 30 ат.% и Al $\approx (7 \div 10)$ ат.%. Результаты анализа указывают на то, что стехиометрия покрытия в составе Ti и Al отличается значительно от стехиометрии сплавного катода (60 и 40%). Глубина (толщина) покрытия определенная из RBS анализа составляет около 3,2 мкм. В спектре наблюдается незначительная концентрация Nb и Ta (от подложки) и как не контролируемая примесь из камеры вакуумно-дугового источника. Кислорода в покрытии значительно меньше чем 0,1 ат.%.

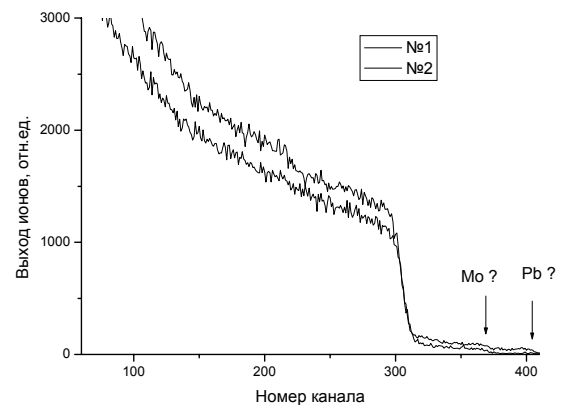


Рис. 2. Энергетические спектры обратного рассеивания ионов $^4\text{He}^+$, полученные для нанокompозитного покрытия из Ti-Al-N (анализ проводился по двум точкам).

На рис. 3 приведены результаты исследований структуры этих покрытий, полученных с помощью дифракции рентгеновских лучей в скользящей геометрии и геометрии $0 - 20^\circ$. Как видно из этих результатов, в покрытии обнаружена текстура (111) с периодом 0,4273 нм с размером

ОКР ≈ 15 нм, полуширина текстуры максимально составляет 13° для (Ti, Al)N т.е. средний размер нанозерен, полученных из этих оценок, составляет около 15 нм.

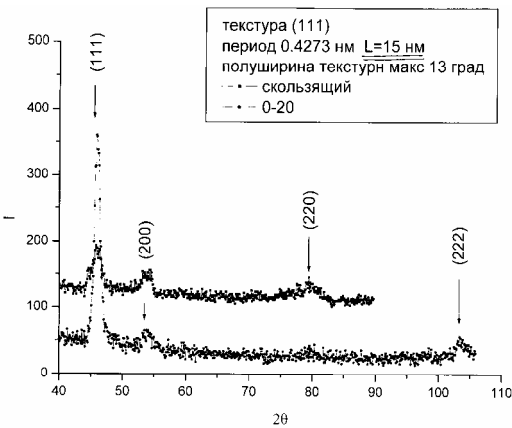


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм, полученные с помощью XRD-анализа (—•— скользящий, —•— 0-20 град. пучок) для образцов с твердым нанокomпозитным покрытием из Ti-Al-N.

На рис. 4 представлены изображения поверхности покрытий из Ti-Al-N, полученных с помощью растрового электронного микроскопа SEM, на которых в некоторых

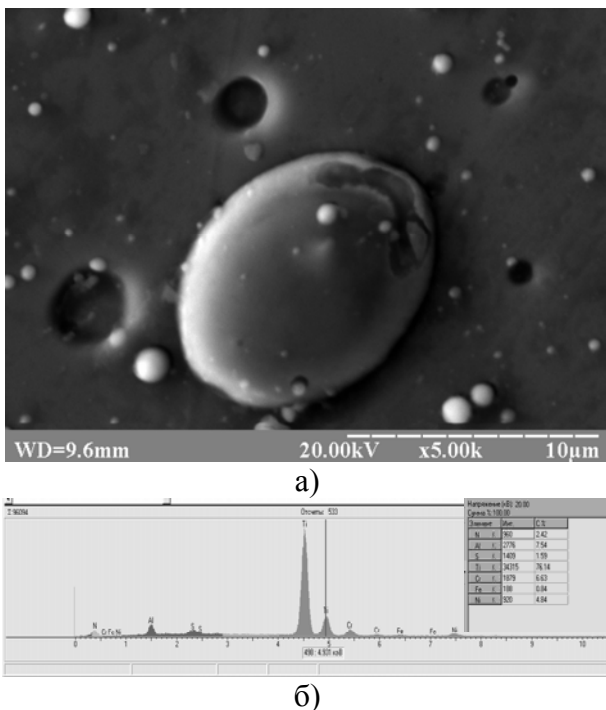


Рис. 4. а) – изображение участка поверхности образца с покрытием из Ti-Al-N, полученное с помощью растровой электронной микроскопии; б) – рентгеновский энергодисперсионный анализ, проведенный с участка поверхности образца с нанокomпозитным твердым покрытием из Ti-Al-N.

точках поверхности также были проведены исследования элементного состава как локальным так и интегральным анализом (см. рис. 4б).

На рис. 5а, б) представлены кривые «нагрузки и разгрузки» для глубины вдавливания индентора 50, 100 и 150 нм (а). Для 50 нм ниже представлена еще одна кривая нагрузки (с большим увеличением) из которой были получены значения $H = 35$ ГПа (на глубине 50 нм) при среднем значении твердости модуля упругости $E = 420$ ГПа. Следует отметить, что для разных глубин индентирования наблюдается разброс значения твердости от 30,3 ГПа, на глубине 150 нм, до 38,3 ГПа для 100 нм и 35,8 ГПа для 50 нм.

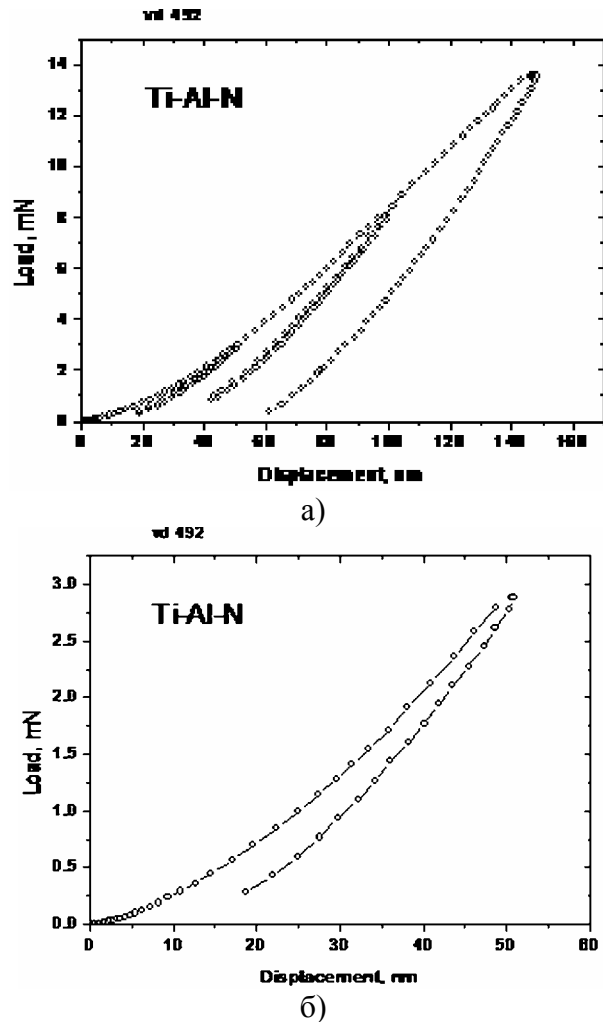


Рис. 5. Кривые «нагрузки и разгрузки» для образца с покрытием из Ti-Al-N: а) – для трех разных значений вдавливания индентора; б) – только до глубины 50 нм (с малой нагрузкой и большим разрешением).

Для следующей серии образцов с покрытием из Ti-Si-N проведены исследования морфологии поверхности.

Как видно из рис. 6а, на поверхности присутствуют капли микронных размеров.

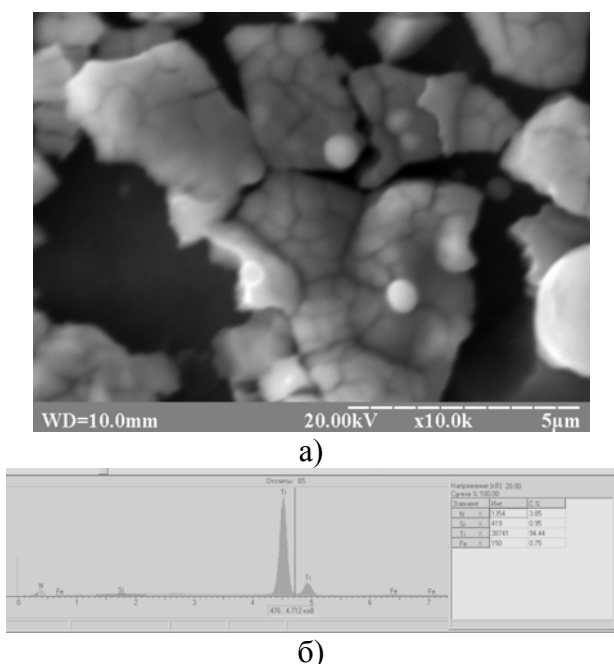


Рис. 6. а) – изображение участка поверхности образца со сверхтвердым, нанокompозитным покрытием Ti-Si-N, полученным с помощью растрового электронного микроскопа; б) – энергодисперсионный анализ участка поверхности изображенного на участке поверхности, показанного на рис. 6а.

Но в общем случае наблюдается достаточно ровная поверхность, на которой так же проведены исследования морфологии поверхности путем измерений с помощью растрового туннельного микроскопа (рис. 7).

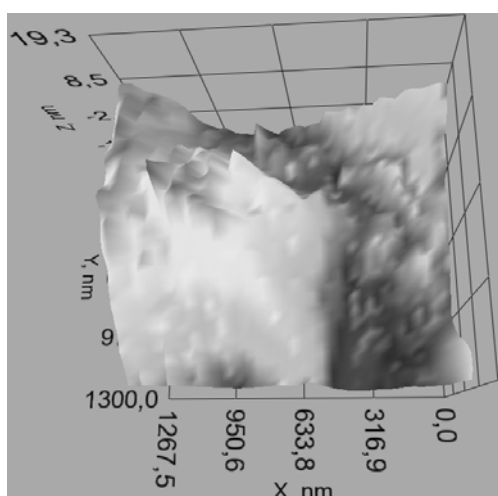


Рис. 7. Изображение участка поверхности покрытия из Ti-Si-N, полученного с помощью СТМ.

Как видно из микроанализа, проведенного на поверхности покрытия (рис. 6б) концентрация Ti \approx 94 вес.%; а концентрация N \approx 4 вес.% при концентрации Si около 1 вес.%.

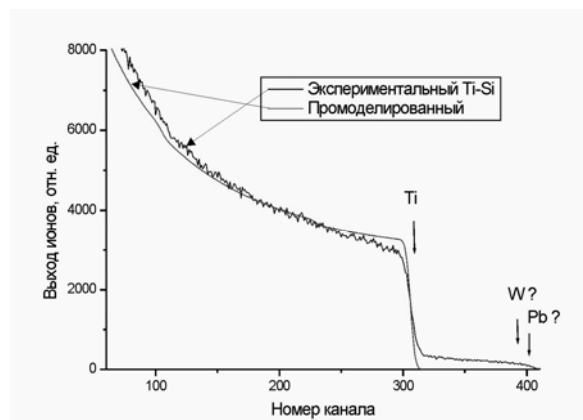


Рис. 8. Энергетические спектры обратного Резерфордского рассеивания ионов $^4\text{He}^+$, полученные для образцов с твердым нанокompозитным покрытием из Ti-Si-N.

С другой стороны анализ проведенный с помощью Резерфордского обратного рассеивания ионов $^4\text{He}^+$ (рис. 8) показывает, что состав (содержание) покрытия несколько отличается от состава полученного микроанализа (рис. 6б). Например, концентрация N в покрытии на всю глубину анализа около 3 мкм составляет 30 at.%, концентрация Si около 5 at.%, а Ti 65 at.%.

По результатам работ [2, 4, 13] хорошо известно что высокими механическими свойствами и термической стабильностью обладает покрытие из nc-TiN/ α -Si₃N₄ в которых кристаллы TiN формируются размером 3 ÷ 4 нм, окруженные тонким слоем из аморфного Si₃N₄. Такая структура получается как следует из этих работ, при концентрации кремния 6 ÷ 10 at.%. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа на дифрактограмме покрытия выявлены достаточно сильные линии нитрида титана (TiN) который имеет кубическую решетку типа NaCl с периодом $a = 0,427$ нм.

Кроме того, на дифрактограмме имеется явно выраженное гало, что свидетельствует о возможном образовании в покрытии аморфной (нанокристаллической) фазы Si₃N₄. По-видимому, в покрытии произойдет

шел распад твердого раствора кремния в нитриде титана на нанокристаллическую фазу TiN и аморфную кремний содержащую фазу Si₃N₄.

Как отмечалось выше, в работах Veprek [13] и S. Hao [12] с соавторами смоделированы параметры решетки Ti-N и Si-N структур (рис. 9) с включениями примесей, влияющих на изменение твердости. Проведенные нами исследования твердости покрытий с помощью наноиндентора показали (из кривых “нагрузки-разгрузки”), что твердость данных покрытий изменяется – при малых нагрузках и глубине вдавливания около 50 нм, составляет $36,4 \pm 1,2$ ГПа, но имеются участки с твердостью до $42,8 \pm 2,4$ ГПа при глубине вдавливания до 100 нм, модуль упругости также изменяется от 424 до 468 ± 22 ГПа.

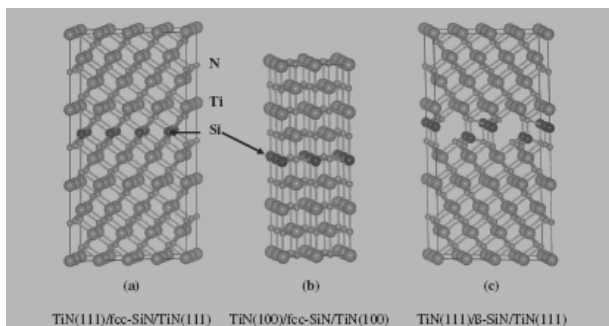


Рис. 9. Расчет параметров решетки покрытий из TiN/SiN (разные плоскости с участием примесных атомов). Результаты взяты из работы Veprek et. al. [2].

ЛИТЕРАТУРА

1. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructures//Acta. Mater. – 2000. – Vol. 48. – P. 1-29.
2. Veprek S., Veprek-Heijman M., Karvankova P., Prochazka S. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites//Thin Solid Films. – 2005. – V. 476. – P. 1-29.
3. J. Musil. Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by reactive magnetron sputtering. Invited Chapter-10 in the book “Nanostructured Hard Coatings”. – 2005, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 233 Spring Street, New York, NY 10013, USA 2007.

4. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М.//Успехи физических наук. – 2009. – 179, п. 1. – С. 34-63.
5. Кадыжанов К.К., Комаров Ф.Ф., Погребняк А.Д., и др. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов. – М.: МГУ. – 2005. – 640 с.
6. Nanostructured Coating (Eds. A. Gavaleiro, J.T. De Hosson). – Berlin: Springer-Verlag, 2006. – 648 p.
7. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах, Сообщение I.//Физика металлов и металловедение. – 1999. – Т. 88. – № 1. – С. 50-73.
8. Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев. ХНУ, Харьков. – 2007. – 560 с.
9. Штанский Д.В., Петржик М.И., Башкова И.А. и др. Адгезионные, фрикционные и деформационные характеристики покрытий Ti-(Ca, Zr)-(C,N,O,P) для ортопедических и зубных имплантов//ФТТ. – 2006. – Т. 48. – Вып. 7. – С. 1231-1238.
10. Вакуумные нанотехнологии и оборудование. Т. 1/под. ред. Неклюдова И.М., Шулаева В.М. – Харьков: ННЦ “ХФТИ”, 2006. – 265 с.
11. Левашов Е.А., Штанский Д.В. Многофункциональные наноструктурированные пленки//Успехи химии. – 2007. – № 76 (5). – С. 501-509.
12. Hao Sh., Delley B., Veprek S. Cath. Stamp Superhard Nitride-Based Nanocomposites: Role of Interfaces and Effect of Impurities//Phys. Rev. Lett. – 2006. – № 97, 086102. – P. 1-4.
13. Veprek S., Argon A.S., Zhang R.F. Origin of the hardness enhancement in superhard nc-TiN/ α -Si₃N₄ and ultrahard nc-TiN/ α -Si₃N₄/TiSi₂//Philosophical Magazine Letters. – 2007. – № 12. – P. 955-966.
14. Plasma Surfaces Engineering and its Practical Applications edit R. Wei. Chapter 1. Hard nanocomposite coatings. Present status and trends 2007 J. Musil, P. Barozh, P. Zeman. – P. 1-35.

15. Дуб С.Н., Новиков Н.В. Испытание твердых тел на твердость//Сверхтвердые материалы. – 2004. – № 6 – С. 1-23.
16. Погребняк А.Д., Кравченко Ю.А. Формирование гибридных покрытий TiN/Cr/Al₂O₃ и TiN/Al₂O₃ на подложку из стали AISI 32/4// Поверхность. Рентг. синхр. и подфоновые исследований. – 2006. – № 11. – С. 1-23.
17. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. Модификация свойств материалов и осаждение покрытий с помощью плазменных струй//УФН. – 2005. – Т. 175, № 5. – С. 514-543.

**ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ І
ВЛАСТИВОСТЕЙ ТВЕРДИХ Ti-Al-N
І НАДТВЕРДИХ Ti-Si-N
НАНОКОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ,
ОСАДЖЕНИХ PVD У ВЧ РОЗРЯДІ**

**О.Д. Погребняк, В.М. Береснев,
М.В. Ільяшенко, С.І. Проценко, С.М. Дуб,
П.В. Турбін, Г.В. Кірик, А.П. Шипиленко,
М.К. Килишканов, В.І. Гриценко**

За допомогою різних методів (Резерфордівського зворотного розсіяння іонів (RBS), скануючої тунельної мікроскопії (STM), растрової електронної мікроскопії з мікроаналізом (SEM з EDS), дифракцію рентгенівських променів (XRD) включаючи ковзаючий пучок, вимірювання нанотвердості (*H*), модуля пружності (*E*)) досліджені нанокompatитні покриття на основі Ti-Al-N і Ti-Si-N конденсовані у вакуумі, іонно-плазмовим осадженням з ВЧ розрядом. Виявлено, що модуль пружності *E* зменшується від 420 ГПа до 323 ГПа при збільшенні глибини втискування наноіндентора, а твердість *H* змінюється із збільшенням через максимум від 32,3 до 38,3 ГПа з подальшим пониженням до 30,3 ГПа, у разі твердого покриття Ti-Al-N. Разом з тим, залежність твердості від навантаження надтвердого покриття Ti-Si-N зменшується до 38,4 ГПа зі збільшенням глибини проникнення індентора, при зменшенні середнього значення модуля пружності від 447,5 до 363 ± 17 ГПа. Будова нанокompatитних твердих і надтвердих покриттів має свої особливості і залежить від стану підкладки, умов конденсації, складу фаз та їх розміру зерен.

**STRUCTURE FEATURES AND
PROPERTIES OF HARD Ti-Al-N AND
SUPERHARD Ti-Si-N NANOCOMPOSITE
COATINGS DEPOSITED USING PVD IN HF
DISCHARGE**

**A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev,
M.V. Ilyashenko, S.I. Protsenko, S.N. Dub,
P.V. Turbin, G.V. Kirik, A.P. Shpilenko,
M.K. Kylyshkanov, V.I. Gritsenko**

For the first time, using the Rutherford Back-Scattering of Ions (RBS), scanning tunneling microscopy (STM), scanning electron microscopy with microanalysis (SEM with EDS), a diffraction of X-rays (XRD) including a sliding beam techniques, measurements of nanohardness (*H*), an elastic modulus (*E*) and values of elastic recreation (*We*), material resistance to a plastic deformation and a plasticity index, nanocomposite coatings on Ti-Al-N and Ti-Si-N basis, which were condensed in a vacuum using an ion-plasma deposition with the HF discharge were investigated. We found that the elastic modulus *E* decreased from 420 GPa to 323 with increasing indentation depth, the hardness *H* changed from 32.3 to 38.3 GPa first growing through its maximum and subsequently decreasing to 30.3 GPa for a hard coating Ti-Al-N. At the same time, hardness dependence on a load for a superhard Ti-Si-N coating decreased to 38.4 with increasing indentation depth under decreasing average value of the elastic modulus from 447.5 to 363 ± 17 GPa. A construction of nanocomposite hard and superhard coatings has its features and depends on a state of a substrate, conditions of a condensation, phase composition and grain dimensions.