

## АДГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ Zr-Ti-Si-N, ПОЛУЧЕННЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ

В.М. Береснев<sup>1,2</sup>, П.В. Турбин<sup>2</sup>, М.Г. Ковалева<sup>3</sup>, Д.А. Колесников<sup>3</sup>, Л.В. Маликов<sup>2</sup>, В.В. Грудницкий<sup>1</sup>, Ю.С. Стадник<sup>1</sup>, Ю.С. Букальцева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина  
Украина

<sup>2</sup>Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины (Харьков)  
Украина

<sup>3</sup>Белгородский государственный университет,  
Центр коллективного пользования научным оборудованием  
“Диагностика структуры и свойств наноматериалов”  
Россия

Поступила в редакцию 15.11.2010

Проведен сравнительный анализ механических характеристик покрытий TiN, Zr-Ti-Si-N, полученных вакуумно-дуговым методом с использованием ВЧ напряжения (импульсный режим). Показано, что совокупность различных параметров таких, как акустическая эмиссия, коэффициент трения, глубина проникновения индентора, величина нормальной нагрузки позволяет определить пороговое значение критической нагрузки, приводящее к различным типам разрушения (адгезионного и когезионного) покрытий.

**Ключевые слова:** нанокompозитные покрытия, вакуумно-дуговой метод, ВЧ напряжения, элементный состав, твердость, адгезионная прочность.

Проведено порівняльний аналіз механічних характеристик покриттів TiN, Zr-Ti-Si-N, отриманих вакуумно-дуговым методом з використанням ВЧ напруги (імпульсний режим). Показано, що сукупність різних параметрів таких, як акустична емісія, коефіцієнт тертя, глибина проникнення індентора, величина нормального навантаження дозволяє визначити граничне значення критичного навантаження, що призводять до різних типів руйнування (адгезійного та когезійного) покриттів.

**Ключові слова:** нанокompозитні покриття, вакуумно-дуговий метод, ВЧ напруги, елементний склад, твердість, адгезійна міцність.

A comparative analysis of the mechanical characteristics of coatings TiN, Zr-Ti-Si-N, obtained by vacuum-arc method using HF voltage (pulse mode). Shown that the combination of different parameters such as acoustic emission, friction coefficient, penetration depth of the indenter, the value of the normal load to determine the threshold values of critical load, leading to different types of destruction (adhesive and cohesive) coatings.

**Key words:** nanocomposite coatings, vacuum-arc method, the RF-voltage, element composition, hardness, adhesion strength.

### ВВЕДЕНИЕ

Наноструктурированные покрытия на основе тугоплавких соединений, в частности нитридов и карбидов металлов, играют важную роль в современной технике и широко применяются в различных ее отраслях. Например, в качестве защитных покрытий в авиационной и космической отраслях промышленности, в интегральной и функциональной микро- и наноэлектронике, компьютерной технике, в медицине и фармакологии, сельском хозяйстве и т. п. [1 – 3]. Фундаменталь-

ные исследования синтезированных покрытий привносят новые представления о физике нанокompозитных конденсатов.

Известно, что наноструктурированные композиционные покрытия, с большой площадью межзеренных и межслойных границ обладают высокими значениями вязкости, устойчивы к зарождению и развитию “хрупких” трещин, эффективно сопротивляются разрушению в условиях сложнапряженного внешнего воздействия [4]. В этой связи нанокompозиционные покрытия, обладаю-

щие наноструктурой и многослойным строением способны существенно продлить работоспособность изделий машиностроения в процессе их эксплуатации [5, 6]. При этом следует учитывать, что кроме высокой твердости в сочетании с достаточной вязкостью, материал нанокпозиционных покрытий должен обладать высокой адгезионной прочностью [7, 8].

Однако при оценке адгезионной прочности необходимо, учитывать также физические аспекты процессов развития и роста трещин, напряжений и их релаксации и разрушения, наличие внутренних напряжений. Вопросы адгезионной прочности нанокпозиционных покрытий мало освещены в литературе. В связи с чем, исследование характеристик межфазного взаимодействия на границе покрытие-подложка, выявление природы и механизма контактного взаимодействия покрытия с различными подложками, установление закономерностей влияния различных факторов на величину адгезионной прочности – это задачи, решение которых необходимо для совершенствования технологии получения нанокпозиционных покрытий.

Целью настоящей работы является исследование адгезионной прочности нанокпозиционных покрытий Zr-Ti-Si-N на основе тугоплавких соединений на металлических подложках, полученных методами вакуумно-дугового осаждения с применением импульсного высокочастотного потенциала смещения.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследований рассматривались покрытия на основе TiN и Zr-Ti-Si-N. В табл. 1 приведены технологические параметры осаждения покрытий.

Методом вакуумно-дугового осаждения с использованием стандартного напряжения и ВЧ напряжения (импульсный режим), подаваемого на подложку были получены покрытия TiN и Zr-Ti-Si-N толщиной  $\delta = 2,0$  мкм. При импульсном режиме потенциал смещения подавался на подложку от ВЧ генератора, который генерировал импульсы затухающих колебаний с частотой  $< 1$  МГц, длительность каждого импульса  $\sim 60$  мс, с частотой повто-

рений  $\sim 10$  КГц. Величина отрицательного автосмещения потенциала на подложке, благодаря ВЧ диодному эффекту, составляла 2 кВ в начале импульса (после срабатывания разрядника) и снижалась до 200 В в конце импульса (перед срабатыванием разрядника) [9]. Покрытия на основе TiN, Zr-Ti-Si-N осаждались путем распыления титана марки BT1-00 и цельнометаллической мишени Zr+Ti+Si в среде реакционного газа – азота. Подложками служили образцы из стали P6M5 (HRC = 58).

Таблица 1

Технологические параметры осаждения

Испаряемый материал	Покрытие	$I_0$ , А	$P_N$ , Па	$U^{ВЧ}$ , В	$U_{см}$ , В	Примечания
Ti	TiN	100	0,3	200	200	Стандартная технология
Ti	TiN	100	0,3	200	–	Импульсная ВЧ технология
Zr + Ti + Si	Zr-Ti-Si-N	110	0,3	200	–	Импульсная ВЧ технология

Для определения адгезионной/когезионной прочности, стойкости к царапанию, а также для исследования механизма разрушения использовался скретч-тестер REVETEST (CSM Instruments), схема которого приведена на рис. 1 [10]. На поверхность покрытия алмазным сферическим индентором типа “Роквелл С” с радиусом закругления 200 мкм наносили царапины при непрерывно нарастаю-



Рис. 1. Схема скретч-тестера REVETEST.

щей нагрузке по схеме, приведенной на рис. 2. Осуществляли регистрацию таких физических параметров, как акустическая эмиссия, коэффициент трения и глубина проникновения индентора, величина нормальной нагрузки ( $F_N$ ). Для получения достоверных ре-

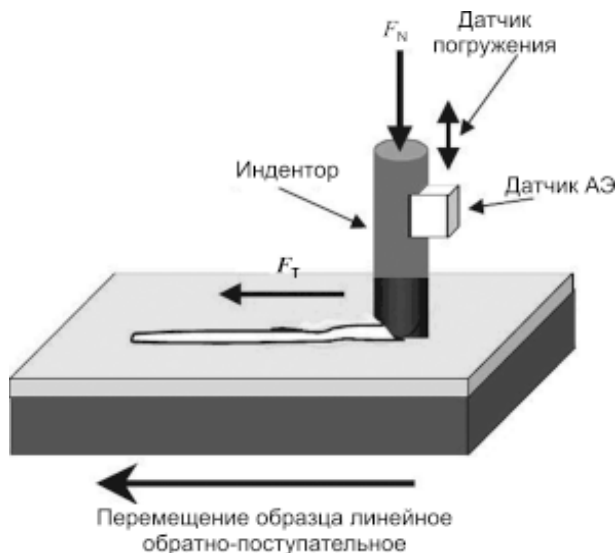


Рис. 2. Схема испытания.

зультатов на поверхность образцов с покрытием наносились по три царапины на каждый образец.

Испытания проводились при следующих условиях: нагрузка на индентор нарастала от 0,9 до 70 Н, скорость перемещения индентора – 1 мм/мин, длина царапины составила 10 мм, скорость нагружения – 6,91 Н/мин, частота дискретности сигнала – 60, акустическая эмиссия – 9.

В результате испытаний определялась минимальная (критическая) нагрузка  $L_{c1}$ , которая обозначает начало проникновения индентора в покрытие;  $L_{c2}$  – начало появления первой трещины;  $L_{c3}$  – отслаивание некоторых участков покрытия;  $L_{c4}$  – пластическое истирание покрытия до подложки. Совокупность различных физических параметров, регистрируемых в процессе испытаний, повышают достоверность методики.

Деформирование покрытия алмазным индентором дополнительно исследовалось с помощью встроенного оптического микроскопа и электронно-ионного сканирующего микроскопа Quanta 200 3D, оснащенного интегрированной системой Pegasus 2000 для микроанализа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Полученные нанокompозитные покрытия Zr-Ti-Si-N характеризуются высоким уровнем микродеформаций решетки (около 3,0%) [11]. Большая величина микродеформаций решетки свидетельствует, по-видимому, скорее всего, о химической неоднородности состава в

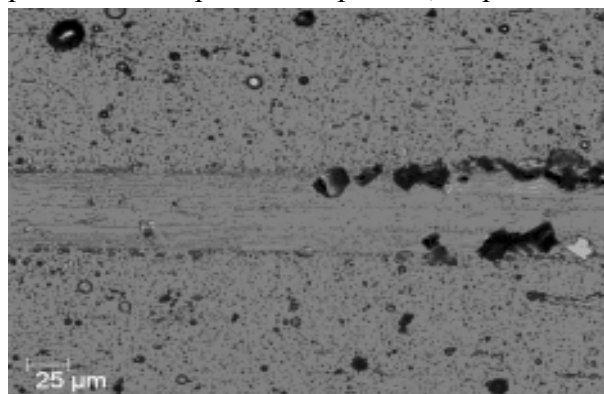
каждой фазе покрытия, так как если предположить, что источником микродеформаций являются дефекты кристаллического строения, то плотность этих дефектов должна быть очень большой ( $10^{12}$  см<sup>-2</sup> или более), что в нашем случае маловероятно. Полученные покрытия имеют ярко выраженную текстуру [111] [12]. Текстурированные покрытия Zr-Ti-Si-N имеют, по-видимому двухуровневую структуру – зерна размером в несколько десятых микрометра фрагментированы на субзерна характеризующиеся размером в нанометровом диапазоне [13]. Наличие в покрытии текстуры [111] свидетельствует о преимущественной ориентации зерен параллельно поверхности образца плоскостями с минимальной поверхностной энергией. Исследованный элементный и фазовый состав покрытий свидетельствует о наличии в них сложных нитридов на основе TiN (JC PDS 38-1420) и ZrN (JC PDS 35-07).

Исследование твердости и модуля упругости покрытий проводилось на приборе Nano Indenter II (MTS Systems, USA) по методу Оливера и Фарра.

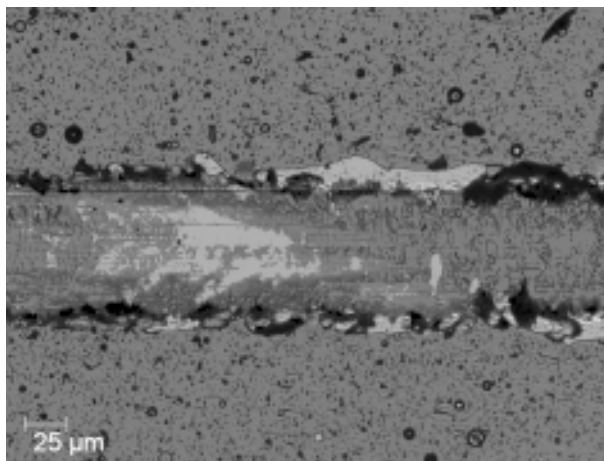
Покрытия TiN были получены, как с применением стандартной технологии при этом значения твердости  $H = 26$  ГПа, так и с применением импульсного режима ВЧ технологии и показали такие механические характеристики – значения твердости 32 ГПа, модуля упругости 333 ГПа.

Покрытия Zr-Ti-Si-N были получены только с помощью импульсной ВЧ технологии. Они являются сверхтвердыми, так как имеют твердость  $H = 41$  ГПа,  $E = 562$  ГПа.

Склерометрическим методом проанализированы процесс разрушения и адгезионная прочность (относительно подложки) сформированных покрытий. На рис. 3а, б приведены



а)



б)

Рис. 3. Фотографии царапин покрытия Zr-Ti-Si-N при нагрузке на индентор: а) – 26,08 Н; б) – 43,56 Н.

фотографии царапин покрытий Zr-Ti-Si-N и результаты испытаний (рис. 4).

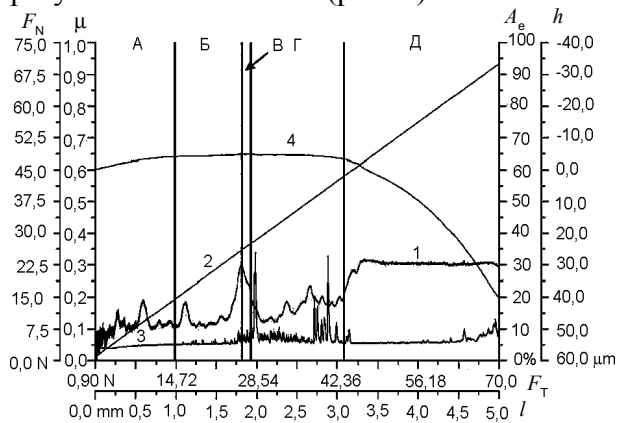


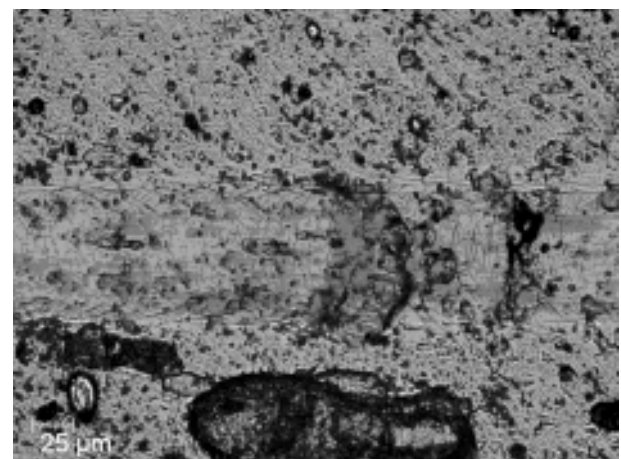
Рис. 4. Результаты адгезионных испытаний системы покрытие Zr-Ti-Si-N – сталь P6M5: 1 – значение коэффициента трения; 2 – величина нормальной нагрузки; 3 – значение акустической эмиссии; 4 – глубина проникновения индентора.

Анализ царапин покрытий Zr-Ti-Si-N свидетельствует, что при нагрузке  $P = 26,08$  Н происходит появление трещин и сколов (рис. 3а), что подтверждается ростом амплитуды акустической эмиссии и коэффициента трения (рис. 4). С увеличением нагрузки, наблюдается появление отдельных сколов покрытий по краям царапины (рис. 3б) с резким увеличением коэффициента трения, при этом также увеличивается глубина проникновения индентора (рис. 4, стадия Д).

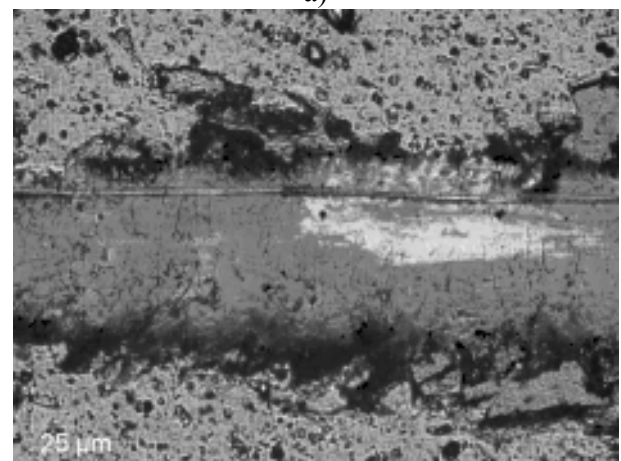
Процесс разрушения покрытий при царапании алмазным индентором можно разделить на несколько стадий (см. рис. 4). В начале процесса (стадия А) происходит монотонное проникновение индентора в покрытие при этом покрытие оказывает существенное

сопротивление проникновению индентора, коэффициент трения ( $\mu$ ) немонотонно увеличивается (за счет шероховатости покрытия), сигнал акустической эмиссии (АЭ) сохраняется неизменным. Затем, при увеличении нагрузки (стадия Б), уровень амплитуды АЭ начинается изменяться, незначительно изменяется значение коэффициента трения, в тоже время глубина проникновения индентора практически остается неизменной. В дальнейшем с увеличением нагрузки (стадии В, Г) происходит незначительное увеличение коэффициента трения, глубина проникновения практически остается без изменений.

Результаты испытаний адгезионной прочности покрытий TiN, а также фотографии царапин приведены на рис. 5, 6.



а)



б)

Рис. 5. Фотографии царапин покрытия TiN при следующих нагрузках на индентор: а) – 22,9 Н; б) – 40,1 Н.

В случае покрытий TiN при нагрузке  $P = 22,9$  Н (рис. 6а) происходит появление первых трещин, рост амплитуды акустической эмиссии (см. рис. 6, стадия В). Увеличение нагрузки приводит к образованию ско-



лов покрытия по краям царапин (рис. 5б) и к изменению уровня и амплитуды акустической эмиссии (см. рис. 6).

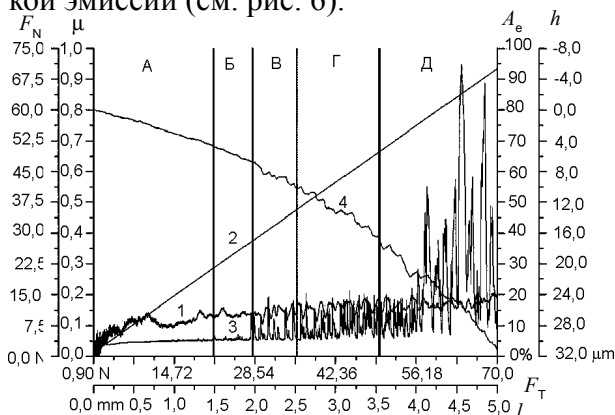


Рис. 6. Результаты адгезионных испытаний системы покрытие TiN – сталь Р6М5: 1 – значение коэффициента трения; 2 – величина нормальной нагрузки; 3 – значение акустической эмиссии; 4 – глубина проникновения индентора.

Сравнительный анализ полученных конденсатов свидетельствует, что покрытия при царапании истираются, но не отслаиваются, то есть разрушаются по когезионному механизму, связанному с пластической деформацией и образованием усталостных трещин в материале покрытия (см. рис. 7).

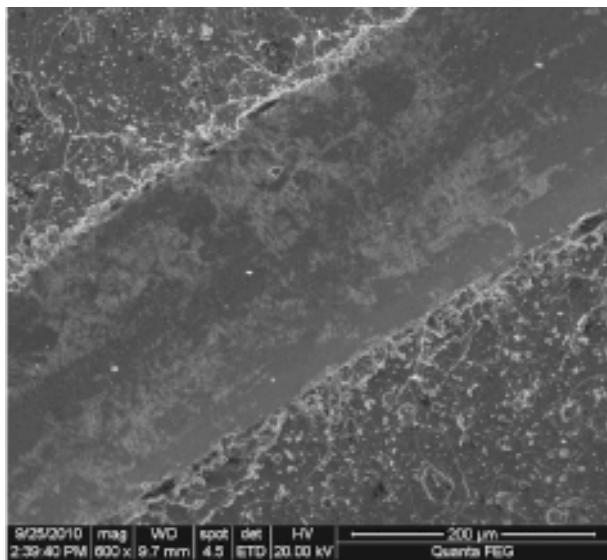


Рис. 7. Фотография царапины в покрытии Zr-Ti-Si-N, полученной с помощью электронно-ионного сканирующего микроскопа Quanta 200 3D.

Адгезионная прочность покрытий была определена по изменению характера сигнала акустической эмиссии и имела значение до 50 Н. На рис. 8 приведен микроанализ поверхности покрытия (см. рис. 7) до и после испытаний.

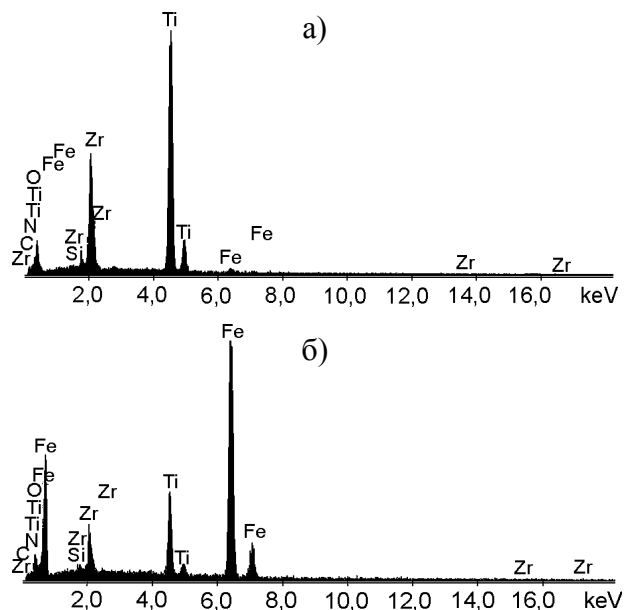


Рис. 8. Энергодисперсионные спектры, полученные с покрытия Zr-Ti-Si-N: а) – исходное покрытие; б) – после испытаний.

Анализ рис. 8 свидетельствует, что в покрытии (см. рис. 8а) присутствуют такие элементы: С – 18,24 ат.%; N – 33,91 ат.%; O – 6,59 ат.%; Si – 0,39 ат.%; Ti – 26,30 ат.%; Zr – 13,77 ат.%, а также железо Fe – 0,79 ат.%. После испытаний (ис. 8б), количество железа увеличивается Fe – 37,67 ат.% (т.е. наблюдается истирание покрытия и достижение индентором материала подложки), титан составляет Ti – 7,87 ат.%; Zr – 15,94 ат.%, количество кремния увеличивается до Si – 0,8 ат. %, кислорода O – 9,81 ат.%, азота N – 13,46 ат.%, а углерода C – 14,56 ат. %. Появление материала подложки на дне царапины, при высоких нагрузках  $L_{c4} \approx 50$  Н свидетельствует о высокой адгезионной прочности покрытия [8]. Изменение в распределении элементов, по-видимому, связано с одновременным протеканием нескольких процессов при истирании покрытий.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, испытания при помощи скретч-тестера REVETEST позволили определить адгезионную прочность покрытий TiN, Zr-Ti-Si-N. На основе измерения различных физических параметров при испытаниях описаны процессы, происходящие в покрытиях, определены пороговые значения критической нагрузки, приводящие к различ-

ным типам когезионного и адгезионного разрушения покрытий.

При выполнении исследований использовались приборы Центра коллективного пользования научным оборудованием Белгородского государственного университета “Диагностика структуры и свойств наноматериалов”.

Работа выполнена по теме, финансируемой из Государственного бюджета Министерством образования и науки Украины, № государственной регистрации 0110U001257.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Береснев В., Погребняк А., Азаренков Н. и др. Структура, свойства и получение твердых нанокристаллических покрытий, осаждаемых несколькими методами//УФМ. – 2007. – Т. 8, № 3. – С. 171-246.
2. Левашов Е.А., Штанский Д.В. Многофункциональные наноструктурированные пленки//Успехи химии.–2007.– Т. 76, № 5.– С. 502-509.
3. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий //УФН. – 2009. – Т. 179, № 1. – С. 35-64.
4. Табаков В.П., Чихранов А.В. Определение механических характеристик износостойких ионно-плазменных покрытий на основе нитрида титана//Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2010. – Т. 12, № 4. – С. 292-297.
5. Kopeikina M., Klimenko S., Mel'niichuk Yu., Beresnev V. Efficiency of cutting tools equipped with CBN based polycrystalline superhard materials having vacuum-plasma coating//J. Superhard Materials.–2008.–Vol. 30, № 5.–P. 355-362.
6. Панин В.Е., Сергеев В.П., Панин А.В. и др. Наноструктурирование поверхностных слоев и нанесение наноструктурных покрытий – эффективный способ упрочнения современных конструкционных и инструментальных материалов//ФММ. – 2007. – Т. 104, № 6. – С. 650-660.
7. Шауцуков А.Г. Современное представление о возможных механизмах адгезии металлических пленок к различным подложкам// Прикладная физика.– 2006. – № 5. – С. 16-21.
8. Штанский Д.В., Петрик М.И., Башкова И.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Шавейко А.Н., Левашов Е.А. Адгезионные, фрикционные и деформационные характеристики покрытий Ti-(Ca, Zr)-(C, N, O, H) для ортопедических и зубных имплантатов//ФТТ. – 2006. – Т. 48, № 7. – С. 1231-1238.
9. Береснев В.М., Швец О.М., Беляева Т.Н. Особенности ввода высокочастотной энергии в потоке плазмы//ФИП. – 2005. – Т. 3, № 1-2. – С. 71-73.
10. Современные методы оценки механических и трибологических свойств функциональных поверхностей//Труды Международной научно-технической конференции “Высокие технологии в промышленности России”, (Москва)/М.: ОАО ЦНИТИ “Техномаш”. – 2004. – С. 311-318.
11. Погребняк А.Д., Соболев О.В., Береснев В.М., Турбин П.В., Дуб С.Н., Кирик Г.В., Дмитренко А.Е. Особенности структурного состояния и механические свойства покрытия ZrN и Zr(Ti)-Si-N, полученных ионно-плазменными методами//ПЖТФ. – 2009. – Т. 35, Вып. 19. – С. 103-110.
12. Береснев В.М., Соболев О.В., Погребняк А.Д., Турбин П.В., Мамон В.В., Лавриненко С.Д., Фурсова Е.В. Особенности структурно-фазового состояния многокомпонентных покрытий на основе Zr-Ti-Si-N, полученных методом вакуумно-дугового осаждения//ВАНТ. – Серия: Вакуум, чистые материалы и сверхпроводники. – 2009. – № 6. – С. 158-161.
13. Коротаев А., Мошков В., Овчинников С., Пинжин Ю., Савостиков В., Тюменцев А. Наноструктурные и нанокompозитные сверхтвердые покрытия//Физическая мезомеханика. – 2005. – Т. 8, № 5. – С. 103-116.