



УДК 538.975

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Zr-Ti-Si-N, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАЖДЕНИЯ

*В.М. Береснев, *В.В. Грудницкий, **Д.А. Колесников, **Е.В. Крыцына,
А.Д. Погребняк, **М.С. Прозорова, *О.В. Соболев

* Харьковский национальный университет, пл. Свободы, 4, Харьков, 61077, Украина,
e-mail: beresnev-scpt@yandex.ua

** Белгородский государственный университет, ул. Победы, 85, Белгород, 308015, Россия

*** Сумской государственный педагогический университет им А.С. Макаренко, ул.Роменская, 87,
Сумы, 40002, Украина

**** Харьковский политехнический университет, ул. Фрунзе, 21, Харьков, 61002, Украина

Аннотация. С помощью вакуумно-дугового осаждения в ВЧ разряде были получены сверхтвердые наноструктурные комбинированные покрытия с твердостью $H_v \geq 40$ GPa. Проведен анализ влияния высокотемпературного отжига в вакууме 1180 °С и воздушной среде 800 °С на фазовый состав, структуру и напряженное состояние ионно-плазменных покрытий Zr-Ti-Si-N. В работе рассмотрено два режима осаждения покрытий. Установлено, что определяющим субструктурные характеристики нанокристаллитов (Zr,Ti)N твердого раствора в температурном интервале 25÷1180 °С является процесс увеличения размера зерна с 12 до 25 нм, при незначительном понижении микродеформации решетки.

Ключевые слова: сверхтвердые покрытия, отжиг, ионно-плазменное осаждение, фазовый состав.

Введение. Нитриды переходных металлов, таких, как Ti, Zr, Cr и др. уже давно используются в качестве упрочняющих и износостойких покрытий благодаря их термической стабильности и высокой прочности [1,2]. Однако покрытия на основе нитрида одного из этих элементов проигрывают в своих свойствах многокомпонентным системам. В то же время известно, что гораздо легче управлять свойствами многокомпонентных покрытий, варьируя их структуру и фазовый состав. Поэтому в данной работе будут проведены исследования свойств сверхтвердых покрытий на основе системы Zr-Ti-Si-N, полученные методом вакуумно-дугового распыления. Основной задачей исследования являлось определение изменения механических характеристик покрытий, их фазового состава в зависимости от температуры отжига.

1. Образцы и методики эксперимента. Покрытия получали вакуумно-дуговым осаждением из цельнолитой мишени Zr-Ti-Si. Были приготовлены две серии образцов с покрытиями Zr-Si-Ti-N с разным содержанием Ti и Si. Покрытия толщиной 3÷3,8 мкм наносились на подложку из инструментальной стали P6M5 (HRC=58). Отжиг проводили как в воздушной среде, в печи при температурах $T=300 \div 800$ °С, так и в вакуумной

печи при давлении $5 \cdot 10^{-4}$ Па и при $T=300 \div 1180$ °С. Элементный состав определялся на растровом ионно-электронном микроскопе Quanta 200 3D. Исследования механических характеристик осуществлялось методом наноиндентирования при нагрузке 10 мН на наноинденторе NANO INDENTOR II (MTS System Inc. USA).

2. Результаты эксперимента. По данным элементного микроанализа покрытия для образцов 1-й серии в среднем содержат 32-35 ат.% атомов азота, 2,5...2,7 ат.% кремния, 4,5...4,8 ат.% титана и 55...58 ат.% атомов циркония. Образцы 2-й серии содержат 35...39 ат.% азота, 2,2...2,4 ат.% кремния 29...31 ат.% титана и 32...34 ат.% циркония. Особенностью данной серии является повышение содержания сильного нитридообразующего элемента – титана. На рис. 1 приведены участки рентгendifракционных спектров первой и второй серий образцов. По рентгendifрактометрическим спектрам явно определяются дифракционные пики, относящиеся к твердому раствору (Zr,Ti)N на основе ZrN с кубической решеткой типа NaCl.

Кристаллиты в пленке находятся под действием деформации сжатия в плоскости пленки, величиной -1,1%, что соответствует действию сжимающих напряжений в системе «пленка-подложка», величиной -3,5 ГПа. Действием напряжений сжатия в плоскости роста пленки, объясняется увеличенный вдоль нормали к плоскости роста период ZrN и TiN, определенный при съемке по схеме θ -2 θ .

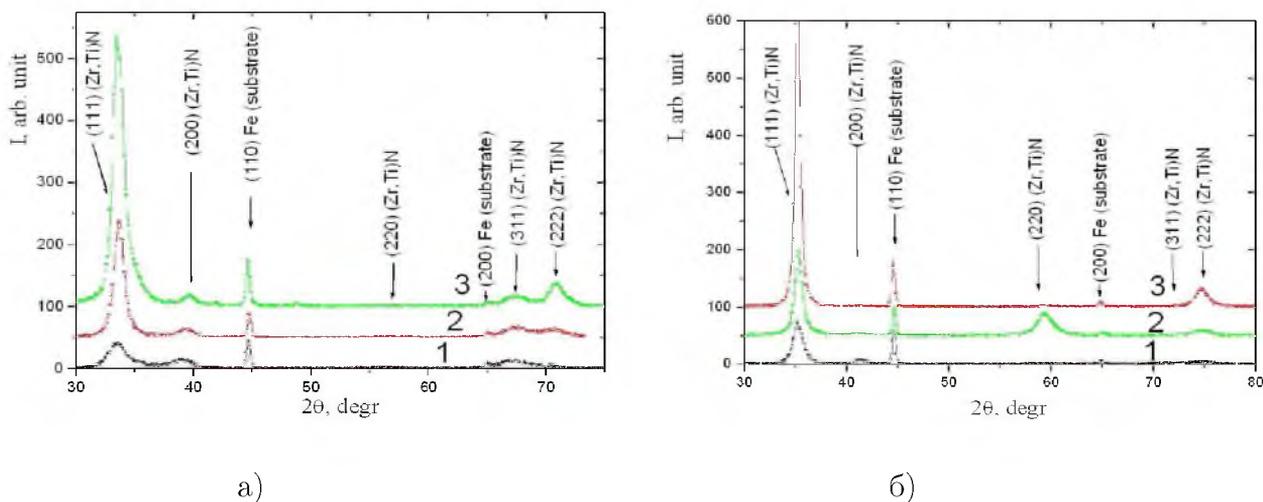


Рис. 1. Участки рентгendifракционных спектров покрытий Zr-Ti-Si-N, полученных при (1- $U = -100$ В, $P = 0,3$ Па; 2 - $U = -200$ В, $P = 0,6$ Па; 3 - $U = -200$ В, $P = 0,3$ Па): а) образцы 1-й серии; б) образцы 2-й серии

Результаты влияния отжига на параметры структуры покрытий Zr-Ti-Si-N приведены в табл. 1



Таблица 1

Изменение параметров структуры и субструктуры ионно-плазменных покрытий Zr-Ti-Si-N системы при высокотемпературном отжиге в вакууме и воздушной атмосфере

Параметры структуры	Не отожженный образец	T _{ан} =300°C вакуум	T _{ан} =500°C вакуум	T _{ан} =800°C вакуум	T _{ан} =1180°C вакуум	T _{ан} =300°C воздух	T _{ан} =500°C воздух
a0, nm	0,45520	0,45226	0,45149	0,45120	0,45064	0,45315	0,45195
ε, %	-2,93	-2,40	-1,82	-1,01	-1,09	-2,15	-1,55
<ε>, %	1,4	1,0	0,85	0,5	0,8	0,95	0,88

В результате исследования параметров решетки и внутренних напряжений в покрытиях было обнаружено, что величина внутренних напряжений падает при повышении температуры отжига до 800°C практически в три раза. Дальнейшее повышение температуры отжига в вакууме до 1180°C приводит к небольшому росту напряжений, связанных с изменением фазового состава пленок. Отжиг на воздухе в температурном интервале до 500°C также приводит к понижению внутренних напряжений в пленках.

Изменения механических характеристик 1 и 2-й серии в зависимости от температуры отжига на воздухе приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2

Изменение микротвердости и модуля упругости в нанокompозитном покрытии до и после отжига (Первая серия)

Параметры	после напыления	T _{ан} =300°C воздух	T _{ан} =530°C воздух
H, GPa	32,4	38,7	40,8±7.5
E, GPa	333	373	400±83

Таблица 3

Изменение твердости и модуля упругости в нанокompозитном покрытии до и после отжига (Вторая серия)

Параметры	после напыления	T _{ан} =300°C вакуум	T _{ан} =53°C вакуум
H, GPa	40,8±2	43,7±4	48,6±6
E, GPa	392±26	424±56	456±78

В результате исследования фазового состава пленок 1-й серии после отжига в вакууме и на воздухе (Рис. 2) было обнаружено, что кроме нитридов (Zr, Ti)N и (Ti, Zr)N, присутствующих и в исходном состоянии при высокотемпературном отжиге появляются дифракционные пики от плоскостей кристаллитов окислов циркония (ZrO₂,

JCPDS Powder Diffraction Cards. International Center for Diffraction Data 42-1164, гексагональная решетка) и титана (TiO , JCPDS 43-1296, кубическая решетка), а также кристаллизовавшейся, по-видимому, из исходного аморфного состояния, фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (JCPDS 33-1160, гексагональная решетка).

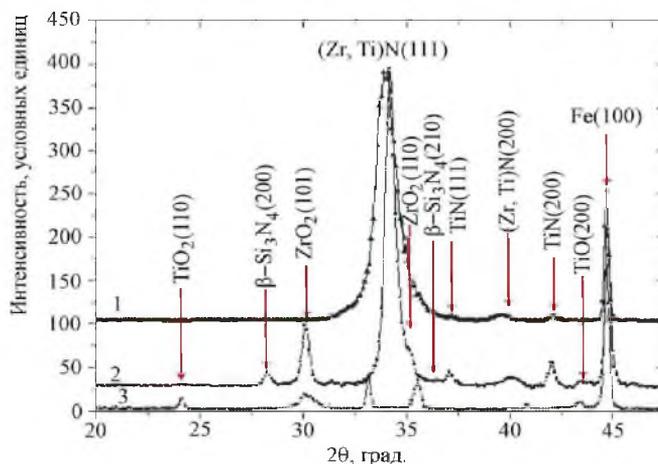


Рис. 2. Участки рентгенограмм покрытий на основе Zr, Ti, Si и N (1-я серия).

1) Исходное состояние; 2) После отжига в вакууме при 1180°C ;

3) После отжига на воздухе при 800°C

3. Выводы. В результате исследований покрытий на основе Zr, Ti, Si и N было обнаружено, что отжиг в вакууме до температуры 1180°C а также на воздухе до температуры 800°C приводит к увеличению микротвердости и модуля упругости покрытий а также к уменьшению внутренних напряжений. Связано это, возможно, с появлением более твердой нанокристаллической фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, а также фазы ZrO_2 , не присутствующих в исходных пленках. Проведенные исследования свидетельствуют о необходимости термической активации покрытий на основе Zr, Ti, Si.

Работа выполнена в рамках ГК №16.552.11.7004 с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» НИУ «БелГУ»

Литература

1. Pogrebnjak A.D., Sobol O.V., Beresnev V.M. Phase composition thermal stability, physical and mechanical properties of superhard on base Zr-Ti-Si-N nanocomposite coatings / Proceedings of Conference Nanostructured Materials and Nanotechnology IV: Ceramic Engineering and Science / 2010. – 31. – №7. – P.127-138.
2. Pogrebnjak A.D., Baidak V.S. Phase composition, thermal stability, physical and mechanical properties of superhard on base Zr-Ti-Si-N nanocomposite coatings / Proceedings of Conference 3rd International conference « Radiation interaction with material and its use in technologies 2010» Kaunas, Lithuania 20-23 September / 2010. – P.1-20.



FEATURES OF THE STRUCTURALLY-PHASE STATE
OF NANOCOMPOSITION COATINGS ON BASIS OF ZR-TI-SI-N SYSTEM
FORMED BY THE METHOD OF THE VACUUM-ARC DEPOSITION

*V.M. Beresnev, *V.V. Grudnitskiy, **D.A. Kolesnikov, **E.V. Krytsyna,
A.D. Pogrebniak, **M.S. Prozorova, *O.V. Sobol

*Kharkov State University, Liberty Pl., 4, Kharkov, 61077, Ukraine, e-mail: beresnev-scpt@yandex.ua

**Belgorod State University, Pobedy St. 85, Belgorod, 308015, Russia

***Sumy State Pedagogical University, Romenskaya St., 87, Sumy, 40002, Ukraine,

**** Kharkov University of Technology, Frunze St., 21, Kharkov, 61002, Ukraine

Abstract. Superhard nanostructured composite coatings with hardness of $H_v \geq 40$ GPa have been obtained by vacuum-arc deposition in high frequency discharge method. The influence analysis of high temperature annealing in vacuum (1180°C) and in air (800°C) on phase composition, structure and tension of ion-plasma coatings was carried out. Two modes of coating deposition were considered. The processes defining the substructural characteristics of nanocrystalline particles of (Zr,Ti)N solid solution in temperature region of $25\div 1180^\circ\text{C}$ is grain growth from 12 to 25 nm with insignificant fall of crystal lattice microdeformation.

Keywords: solvothermal synthesis, bismuth telluride, nanostructural thermoelectric materials.