

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЗМОВ СЕГРЕГАЦИИ НА СМЕЩЕНИЕ ГРАНИЦ РАЗДЕЛА И СТАБИЛЬНОСТЬ СВЕРХТВЕРДЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ Zr-Ti-Si-N

А.Д. Погребняк^{1,6}, О.В. Соболев², В.М. Береснев^{3,4}, П.В. Турбин⁴, Г.Н. Толмачева⁷,
Н.А. Махмудов⁵, А.П. Шипиленко^{1,6}, М.В. Каверин¹, А.В. Пшик¹, Е.В. Фурсова⁴

¹Сумской государственной университет, Украина

²Национальный технический университет "ХПИ" (Харьков), Украина

³Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Украина

⁴Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины (Харьков), Украина

⁵Самарканский филиал Ташкентского университета информатики, Узбекистан

⁶Сумской институт модификации поверхности, Украина

⁷Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт", Украина

Поступила в редакцию 10.12.2009

Впервые с помощью вакуумно-дугового осаждения в ВЧ разряде были получены сверхтвердые наноструктурные покрытия с H (твердостью) $\geq 55,3$ ГПа. Проведен анализ влияния высокотемпературного отжига в вакууме 1180°C и воздушной среде 800°C на фазовый состав, структуру и напряженное состояние ионно-плазменных покрытий Zr-Ti-Si-N. Высокотемпературный отжиг при температуре $\geq 1180^\circ\text{C}$ приводит к усилению сегрегационных процессов, протекающих по спинодальному механизму на границах нанозерен. В результате формируется модулированная структура с периодически изменяющейся концентрацией объемных фаз nc-ZrN; nc-(Zr, Ti)N и $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Рассмотрено два режима осаждения покрытий. Определяющим субструктурные характеристики нанокристаллитов (Zr, Ti)N твердого раствора в температурном интервале $25 \div 1180^\circ\text{C}$ является процесс увеличения размера зерна от 12 до 25 нм, при незначительном понижении микродеформации решетки.

Ключевые слова: сверхтвердые наноконпозиты, напряжение сжатия, спинодальная фаза сегрегации.

Вперше за допомогою вакуумно-дугового осадження у ВЧ розряді були отримані надтверді наноструктурні покриття з H (твердістю) $\geq 55,3$ ГПа. Проведений аналіз впливу високотемпературного відпалювання у вакуумі 1180°C і повітряному середовищі 800°C на фазовий склад, структуру і напружений стан іонно-плазмових покриттів Zr-Ti-Si-N. Високотемпературне відпалювання при температурі $\geq 1180^\circ\text{C}$ призводить до посилення процесів сегрегації, що протікають за спінодальним механізмом на межах нанозерен. У результаті формується модульована структура з концентрацією об'ємних фаз nc-ZrN, що періодично змінюється; nc-(Zr, Ti)N і $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Розглянуто два режими осадження покриттів. Визначальним для субструктурних характеристик нанокристалітів (Zr, Ti)N твердого розчину в температурному інтервалі $25 \div 1180^\circ\text{C}$ є процес збільшення розміру зерна від 12 до 25 нм, при незначному зниженні мікродеформації ґратки.

Ключові слова: надтверді наноконпозити, стискаюче напруження, спінодальна фаза сегрегації

The paper reports results of studies concerning structure, phase composition, and physical-mechanical properties of nanocomposite superhard coatings ZrN and Zr-Ti-Si-N with varying Ti and Si concentrations. The coatings were fabricated using vacuum-arc method, according to a standard scheme, under direct current, and with HF (High Frequency Discharge). Zr target sputtering in nitrogen atmosphere resulted in formation of zirconium nitride coatings. Zr-Ti-Si-N coating had high thermal stability of phase composition and remained structure state under thermal annealing temperatures reached 1180°C in vacuum and 800°C in air. Effect of isochronous annealing on phase composition, structure, and stress state of Zr-Ti-Si-N ion-plasma deposited coatings (nanocomposite coatings) was reported. Vacuum annealing increased sizes of solid solution nanocrystallites from (12 to 15) in as-deposited coatings to 25 nm after annealing temperature reached 1180°C . One could also find macro- and microrelaxations, which were accompanied by formation of deformation defects, which values reached 15,5 vol.%. Under 530°C annealing in vacuum or in air, nanocomposite coating hardness increased, demonstrating, however, high spread in values from 29 to 54 GPa (first series of samples). When Ti and Si concentration increased (second series) and three phases nc-ZrN, (Zr, Ti)N-nc, and $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ were formed, average hardness increased to $40,8 \pm 4$ GPa, (second series of samples). Annealing to 500°C increased hardness and demonstrated lower spread in values $H = 48 \pm 6$ GPa and $E = (456 \pm 78)$ GPa.

Keywords: superhard nanocomposite, compressive stress, spinodal phase segregation.

ВВЕДЕНИЕ

Нанокompозитные покрытия представляют новую генерацию материалов, и они, как правило, состоят минимум из двух фаз нанокристаллической и/или аморфной структуры. Нанокompозитные материалы, вследствие малого размера зерен (≤ 10 нм) из которых они состоят, и более значимой роли граничных зон, окружающих отдельные зерна, демонстрируют совершенно новые свойства по сравнению с обычными материалами, размеры зерен которых более 100 нм.

Идея создания высокопрочных нанокристаллических материалов, основанная на представлениях [1 – 3], о подавлении процесса роста зародышевых трещин, генерации и распространении дислокаций с уменьшением размера кристаллитов до значений единицы (и/или несколько десятков нанометров) в настоящее время нашли широкое применение при получении нанокompозитных покрытий [5]. В результате за последние 15 лет были разработаны сверхтвердые $40 \leq H \leq 80$ нанокompозитные (нанокристаллические) покрытия типа nMeN/ α -фаза (аморфные фазы Si_3N_4 , BN; TiB_2 , SiO_2 , Me-Ti; W; V; Zr; Ta) [4 – 11] и nMeN-нанокристаллические нитриды сплавов Ti; Zr; C; V; W; Ta; металл-Cu, Y, Ni.

Хотя основные принципы подавления роста зерна при получении покрытий методом плазмохимического синтеза (PVD) [4 – 6] и магнетронного распыления (MS) [10 – 16] похожи – термодинамически контролируемая сегрегация по границам зерен нерастворимых в объеме нанокристаллов компонентов элементного состава покрытий, состав зернограничной фазы различен. В [14] эта фаза представляет аморфное соединение фазы Si_3N_4 ; BN; TiBi; TiSi_2 ; WSi_2 с высокой твердостью и высоким уровнем межатомной связи (Me-N) с атомами кристаллической фазы – это, во-первых, подавляет зернограничное проскальзывание; во-вторых, служит эффективным препятствием распространению трещин и дислокаций; в-третьих, предоставляет возможность релаксации внутренних напряжений по границам нанокристаллитов. Указанные факторы согласно [6 – 8] приводят к увеличению прочностных свойств с уменьшением размера зерен нанокристаллитов до

$3 \div 5$ нм, при отсутствии характерной для наноструктурных материалов аномальной зависимости Холла-Петча [14 – 17]. Максимальные значения твердости H для покрытий этого типа получены при размерах зерен $d \leq 10$ нм и содержании аморфной зернограничной прослойки во всем объеме покрытия. В материалах типа n-MeN/металл зернограничная прослойка согласно [16 – 19] представляет нерастворимую в нитридах металлическую фазу (Cu, Y, Ni и др.) объемная доля которой менее 7%, а максимальное значение $H = 50$ ГПа достигается при размерах зерен $20 \div 30$ нм.

Известно также, что уникальные свойства нанокompозитных покрытий есть следствие из наноструктуры, которая является метастабильной. Это означает, что если та температура, при которой было изготовлено покрытие, превышает какое-то пороговое значение T_n , то материал покрытия начинает кристаллизоваться. Это приводит к деструкции наноструктуры и формированию новых кристаллических фаз. Что является причиной по которой нанокompозитные пленки и покрытия теряют свои уникальные свойства при $T > T_n$. Проще говоря, температура T_n , при которой наноструктура превращается в кристаллическую фазу, определяет термическую стабильность данного нанокompозита.

Поэтому жизненно необходимо разрабатывать материалы с максимальной термической стабильностью превышающей 1000 °С. Стойкость к окислению является одним из наиболее привлекательных свойств твердых и сверхтвердых $40 \leq H \leq 80$ нанокompозитов (H – твердость в ГПа).

ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Были приготовлены две серии образцов с покрытиями Zr-Si-N-Ti с разным содержанием Ti и Si. Покрытия были получены вакуумно-дуговым осаждением из цельнолитой мишени Zr-Ti-Si, Zr, Zr-Si. Потенциал смещения подавался на подложку от ВЧ генератора, который генерировал импульс затухающих колебаний с частотой ≤ 1 МГц, длительность каждого импульса 60 мс с частотой повторения ~ 10 кГц. Величина отрицательного автосмещения потенциала на подложке, благодаря ВЧ диодному эффекту, составляла $2 \div 3$ кВ в

начале импульса (после срабатывания разрядника). Покрытия толщиной $3 \div 3,8$ мкм наносились на подложку из поликристаллической стали 3 (0,3 вес.%C, остальное железо) в диаметре размером 20 и 30 мм, и толщиной $3 \div 5$ мм, без дополнительного подогрева подложки. В качестве реакционного газа использовался молекулярный азот. Отжиг проводили как в воздушной среде, в печи СНОЛ 8,2/1100 (Харьков, Украина) при температурах $T = 300^\circ\text{C}$, 500°C , 800°C , так и в вакуумной печи СНВЭ-1,31/1Б при давлении $5 \cdot 10^{-4}$ Па и при $T = 300^\circ\text{C}$, 500°C , 800°C , 1180°C . Исследования фазового состава и структурных характеристик проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в фильтрованном излучении Cu-K_α с исследованием во вторичном пучке графитового монохроматора. Съёмки дифракционных спектров осуществлялись в точечном режиме с шагом сканирования $2\theta = 0,05 \div 0,1^\circ$. Для изучения напряжённого состояния покрытий использовался метод рентгеновской тензометрии ($\alpha\text{-sin}^2\psi$ -метод) и его модификации, применяемые к пленкам (покрытиям) с сильной текстурой аксиального типа. Исследование элементного состава проводилось на рентгенофлуорисцентном спектрометре СПРУТ (АО Укррентген, Украина) с трубкой прострельного типа и серебряным анодом при возбуждающем напряжении 40 кВ. Морфология, структура поверхности покрытий и элементный состав анализировались с помощью растрового электронного микроскопа (REMMA-103М) SEM с микроанализом EDS (энергодисперсионного рентгеновского спектра) с использованием Si(Li) детектора. Дополнительно, для исследования элементного состава и стехиометрии использовался метод обратного рассеивания ионов RBS с энергией 1,35 МэВ ионов $^4\text{He}^+$ с углом рассеяния 170° и разрешением детектора 16 кэВ. Исследование механических характеристик осуществлялось методом наноиндентирования при нагрузке 10 мН наноиндентором NANO INDENTER II (MTS System Inc. USA) с алмазной пирамидкой Берковича [20 – 23]. Были приготовлены поперечные шлифы из покрытия и подложки, анализ структуры и элементный состав которых проводился на растровом ионно-электронном микроскопе Quanta 200

3D. Механические свойства полученных образцов определялись методом наноиндентирования на приборе NANO INDENTER G200, производства MTS Systems USA с использованием алмазной трехгранной пирамидки Берковича с радиусом затупления при вершине около 20 нм. Точность измерения глубины отпечатка $\pm 0,04$ нм. Измерения образцов проводились до глубины 100 нм для исключения вклада подложки в измеряемую твердость композиции пленка-подложка, что не превышает 1/10 толщины пленки, с использованием модуля непрерывного контроля жесткости CSM (continuous stiffness measurement). Отпечатки наносились на расстоянии 15 мкм друг от друга, и на каждом образце проводилось по 4 измерения. Образцы крепились на специальный держатель и помещались в наноиндентор за 6 часов до начала испытаний, чтобы стабилизировать температуру образца и индентора, так как в силу высокой чувствительности прибора отличие в температуре даже на полградуса может привести к значительным погрешностям в полученных результатах. Место нанесения отпечатка выбиралось с помощью встроенного оптического микроскопа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первая серия. В материале покрытия относительное содержание атомов элементов по данным рентгенофлуоресцентного анализа составляло $55 \div 60$ ат.% Zr, $30 \div 35$ ат.% Ti, $N \approx 5$ ат.%, и около 10 ат. % Si. В то же время анализ, проведенный с помощью EDS показывает, что концентрация Si меняется, от точки к точке, в пределах от 1,59 до 2 вес.%. Как видно из рентгенодифракционных спектров, полученных в Cu-K_α излучении, выявляемыми кристаллическими составляющими в покрытиях выступают нитрид циркония (ZrN, JC PDS 35-0753) и нитрид титана (TiN, JC PDS 38-1420) (рис. 1). Средний размер кристаллитов (≈ 25 нм) у TiN составляющей, в то время как размер кристаллитов ZrN гораздо меньший и не превышает 10 нм.

Следует отметить, что образование ZrN и TiN кристаллических составляющих при осаждении обусловлено высокими значениями в выигрыше свободной энергии, составляющие – 87 ккал/моль для ZrN и – 80 ккал/моль

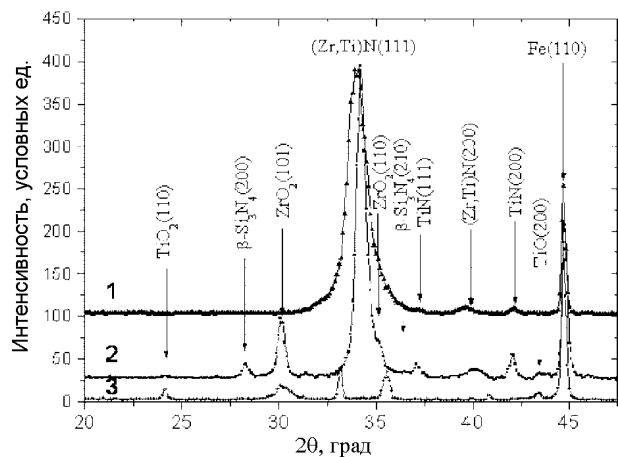


Рис. 1. Участки рентгенодифракционных спектров конденсатов системы Zr-Ti-Si-N перед высокотемпературными отжигами (1) и после 30 минут отжига в вакууме при $T_{отж} = 1180\text{ °C}$ (2) и на воздухе при $T_{отж} = 800\text{ °C}$ (3). Не обозначенные на кривой 3 пики относятся к окислу подложки Fe_2O_3 (JCPDS 33-0664).

для TiN [23]. Присутствие Si в покрытии должно приводить к образованию силицидов, которые, однако, не выявляются, по видимому, из-за их высокой дисперсности и слабой отражательной способности. Угловая величина разориентации кристаллитов ZrN текстурированных с осью [111] в направлении падения пленкообразующих частиц, определяемая по $\Delta\psi$, не превышала $2\theta^\circ$ (0,35 рад), что свидетельствует об образовании преимущественной ориентации кристаллитов при формировании в растущей пленке с относительно хорошей степенью совершенства.

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

При анализе результатов наноиндентирования следует отметить, что приводимое в работах результирующее значение в случае многоэлементных материалов может быть достаточно условным.

Так, для данного типа покрытий результирующее значение составляет: твердость 38 ГПа и модуль упругости 293 ГПа. Однако если проанализировать весь массив данных,

Таблица 1
Физико-технологические параметры осаждения

Испаряемые материалы	Покрытие	I_a , А	P_N , Па	$U_{ВЧ}$, В	U , В	Примечание
Zr	ZrN	110	0,3	–	200	Стандартная технология
Zr	ZrN	110	0,3	200	–	ВЧ смещение
Zr-Si	(ZrSi)N	110	0,3	200	–	ВЧ смещение
Ti-Zr-Si	(Ti-Zr-Si)N	110	0,3	200	–	ВЧ смещение

Примечание: I_a – ток катода в амперах (А), P_N – давление атомарного азота (Па), $U_{ВЧ}$ – напряжение смещения в высокочастотном разряде, U – напряжение смещения при вакуумно-дуговом разряде.

Таблица 2
Структурные характеристики покрытий из нитрида циркония

Способ формирования	$\Delta\psi$, рад	L , нм	$\langle \epsilon \rangle$, %	ϵ , %	σ , ГПа	a_0 , нм
ВЧ	0,61	25	0,35	-1,0	-3,25	0,4599
Стандартный	0,47	60	0,75	-1,2	-3,8	0,4582

полученных в результате наноиндентирования, то в отличие от однофазных материалов в исследуемом случае наблюдается сильная неоднородность – участки с твердостью $29 \div 30$ ГПа, что соответствует твердости нитрида циркония, чередуются с участками, твердость которых превышает 48 ГПа.

Сопоставляя с результатами рентгеноструктурных исследований последнее значение можно связать с твердостью нитрида титана, достигающей 50 ГПа [23]. Таким образом, большой разброс в данных наноиндентирования может быть объяснен присутствием в конденсате (покрытии) кристаллитов двух фаз с различной твердостью.

Отжиг на воздухе в течение 30 минут при 300 °C и 500 °C не приводит к изменению фазового состава и размеров кристаллитов. При этом происходит релаксация макродеформации сжатия в образцах до $-0,9\%$ и $-0,65\%$, соответственно, при $T_{отж} = 300\text{ °C}$ и 500 °C. Увеличение $T_{отж}$ до 800 °C на воздухе приводит к окислению с образованием в

покрытии окислов циркония (ZrO_2) и титана (TiO_2) и его разрушению.

На рис. 2 в качестве сравнения приведены кривые (нагрузки-разгрузки) для системы ZrN с отпечатком твердости 35 ГПа и системы $Zr-Ti-Si-N$ с отпечатком твердости 46 ГПа.

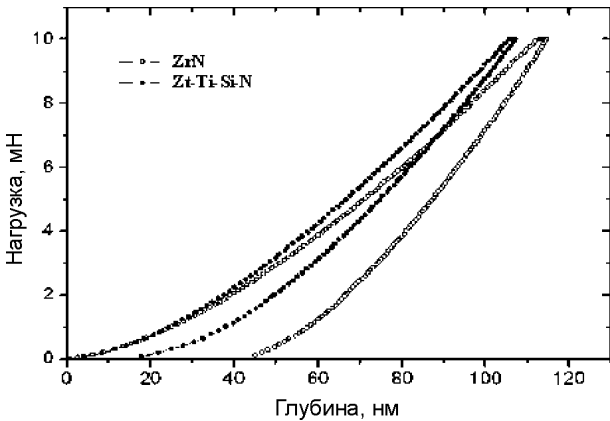


Рис. 2. Кривые “нагрузки и разгрузки” для образцов с покрытием из $Zr-N$ и $Zr-Si-N$.

Как видно добавка Si и Ti в $Zr-Ti-Si-N$ приводит к увеличению твердости и модуля упругости (см. табл. 3), при этом также увеличилась величина упругого восстановления.

Вторая серия. Анализ фазового состава конденсатов системы $Zr-Ti-Si-N$ показал, что в исходной после осаждения пленке, основной кристаллической составляющей является твердый раствор $(Zr, Ti)N$ на основе кубической решетки структурного типа $NaCl$. Кристаллиты $(Zr, Ti)N$ твердого раствора находятся под действием сжимающих упругих макронапряжений системы “пленка-подложка”. Сжимающие напряжения в плоскости роста пленки определяют развитие деформации сжатия кристаллической решетки, определяемой по смещению дифракционных линий при наклонных съемках (“ $\sin^2\psi$ -метод”) и достигающей величины $-2,9\%$ (табл. 3).

При характерном модуле упругости конденсата $E \approx 400$ ГПа и коэффициенте Пуассона

0,28 [21], полученная деформация соответствует действию напряжений сжатия величиной $\sigma_{ic} \approx -8,5$ ГПа. Отметим, что такие достаточно высокие значения напряжений свойственны пленкам нитридов, полученных в условиях действия высокого радиационного фактора при осаждении, способствующего высокой адгезии к материалу основы и развитию в жестко-связанной с материалом основы пленке сжимающих напряжений вследствие “atomic peening”-эффекта [19 – 23].

На субструктурном уровне, уравниваемая в объеме кристаллита микродеформация решетки также достаточно велика и составляет 1,4%. При сравнительно малом среднем размере кристаллитов ($L \approx 15$ нм), развитие подобной высокой микродеформации свидетельствует о высоком вкладе в этот эффект сил изображения.

Фазовый состав материала ионно-плазменного покрытия при температуре отжига в вакууме ниже $1180^\circ C$ остается практически неизменным и соответствующим исходному состоянию. При этом практически неизменным остается средний размер кристаллитов $(Zr, Ti)N$ твердого раствора. Характерным изменением в этом температурном интервале на субструктурном уровне является понижение микродеформации (табл. 3), что свидетельствует об уменьшении дефектности решетки в области действия, соответствующей размеру кристаллита.

Макродеформация сжатия кристаллической решетки с увеличением температуры отжига в интервале $25 \div 1000^\circ C$ частично релаксирует, уменьшаясь практически в три раза и достигая при $T_{отж} = 1000^\circ C$ величины $\epsilon \approx -1,1\%$. Следует отметить, что близкое к полученному при отжиге значение $\epsilon \approx -1\%$ достигается при формировании пленки из чистого упорядоченного ZrN . Определенный

Таблица 3

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

Параметры структуры	После смещения	$T_{отж} = 300^\circ C$, Вакуум	$T_{отж} = 500^\circ C$, Вакуум	$T_{отж} = 800^\circ C$, Вакуум	$T_{отж} = 1100^\circ C$, Вакуум	$T_{отж} = 300^\circ C$, Воздух	$T_{отж} = 500^\circ C$, Воздух
a_0 , нм	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
$\langle \epsilon \rangle$, %	1,4	1,0	0,85	0,5	0,8	0,95	0,88
$A_{def. pack}$	0,057	0,085	0,107	0,155	0,150	0,090	0,128

для ненапряженного сечения (при $\sin^2\psi_0 = 0,43$) период решетки a_0 с увеличением температуры отжига уменьшается (табл. 3). Если такое уменьшение периода можно связать с упорядочением в металлической подрешетке из атомов Zr титановых атомов, имеющих меньший атомный радиус, то уменьшение от 0,4552 нм до 0,4512 нм эквивалентно изменению упорядоченного расположения от 8,5 до 19,5 титановых атомов в подрешетке Zr, согласно правила Вегарда [22].

Разнонаправленное смещение дифракционных линий от плоскостей при θ - 2θ съемке (схема Брэгга-Брентано) может быть объяснено присутствием дефектов упаковки в ГЦК металлической подрешетке. Концентрация дефектов упаковки может быть оценена путем сравнения положения смещающегося пика (222) и несмещающегося пика (333) [20 – 22]. Средняя концентрация дефектов упаковки в решетке (Zr, Ti)N твердого раствора после конденсации составляет 5,7%. В результате отжига концентрация дефектов упаковки увеличивается, достигая 15,5% при $T_{отж} = 800^\circ\text{C}$.

Качественное изменение фазового состава наблюдается в конденсатах при вакуумном отжиге с $T_{отж} > 1000^\circ\text{C}$.

На рис. 3а приведена характерная дифракционная кривая, полученная при 30-минутном отжиге в интервале $T_{отж} = 1100 \div 1180^\circ\text{C}$. Видно, 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 (ZrO_2 , JCPDS Powder Diffraction Cards. International Center for Diffraction Data 42-1164, гексагональная решетка) и титана (TiO , JCPDS 43-1296, кубическая решетка), а также кристаллизовавшейся из исходного аморфного состояния кристаллитов I- Si_3N_4 фазы (JCPDS 33-1160, гексагональная решетка). Из дифрактограммы также видно, что в покрытии формируются как минимум 3 фазы nc-Zr-N; nc-(Zr, Si)N; и α - Si_3N_4 . На рис. 3б представлена гистограмма соотношения фаз из которого следует что на ZrN и (Zr, Si)N приходится более половины до 57 объем.%, а для α - Si_3N_4 около 17 объем.%

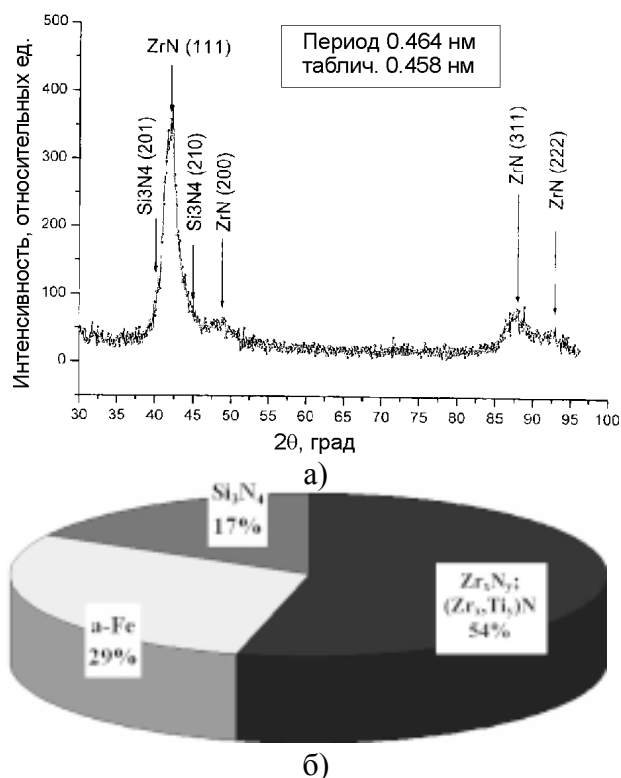


Рис. 3. а) – дифракционная кривая, полученная при 30-минутном отжиге в интервале $T_{отж} = 1100 \div 1180^\circ\text{C}$; б) – гистограмма соотношения фаз, для нанокompозитного покрытия Zr-Ti-Si-N (при Ti \geq 12 вес.%).

На рис. 4а представлено изображение поверхности покрытия, из которого видно, что в процессе осаждения в покрытии имеются участки с капельной фракцией размером до нескольких мкм. Однако никаких трещин не обнаружено, что говорит о хорошем качестве покрытия. Ниже, на рис. 4б приведены энергодисперсионные рентгеновские спектры с участков поверхности, показывающие состав покрытия. Из спектра видно, что концентрация N \approx 3,6 вес.%; Si = 0,8 вес.%; Ti = 1,2 вес.%; Zr = 69,4 вес.% (присутствуют примеси Fe и Ni попадающие, по-видимому, от подложки).

На рис. 5а представлено изображение сечения нанокompозитного покрытия, полученного резкой фольги с помощью ионного пучка в электронном растровом микроскопе (пленка Zr-Ti(6 ат.%)Si-N). Как видно из этого изображения в структуре не наблюдается колумнарных образований, и отсутствуют поры. Покрытие визуально имеет хорошее качество. Микроанализ (EDS), проведенный на сечении этого покрытия с помощью нанопучка электронов показал, что концентрация элементов, составляющих сверхтвердые покрытия соответствует N \approx 2,6 ат.%, Si \approx 1,02 ат.%,

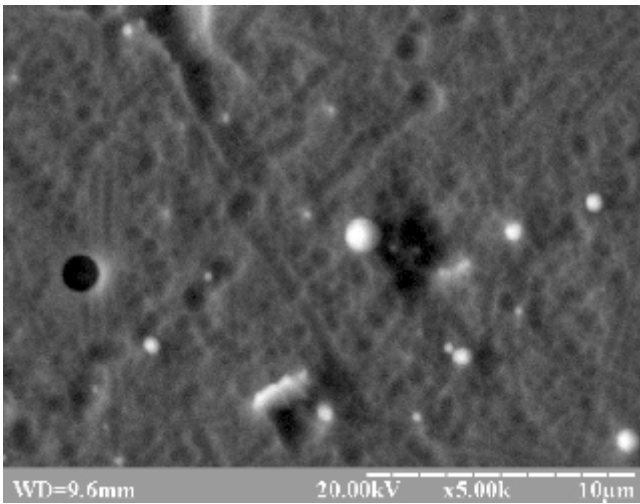
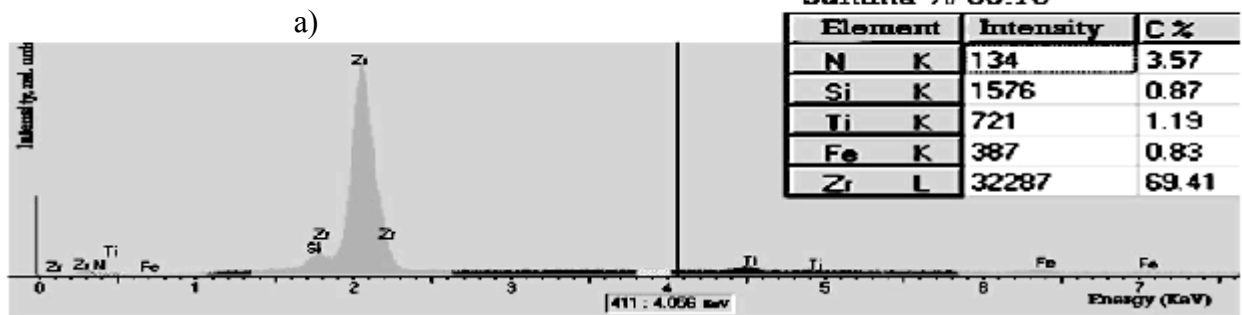


Рис. 4. а) – изображение поверхности сверхтвердого нанокompозитного покрытия Zr-Ti-Si-N в исходном состоянии после осаждения. б) – микроанализ, проведенный на поверхности нанокompозитного покрытия Zr-Ti-Si-N (первая серия).



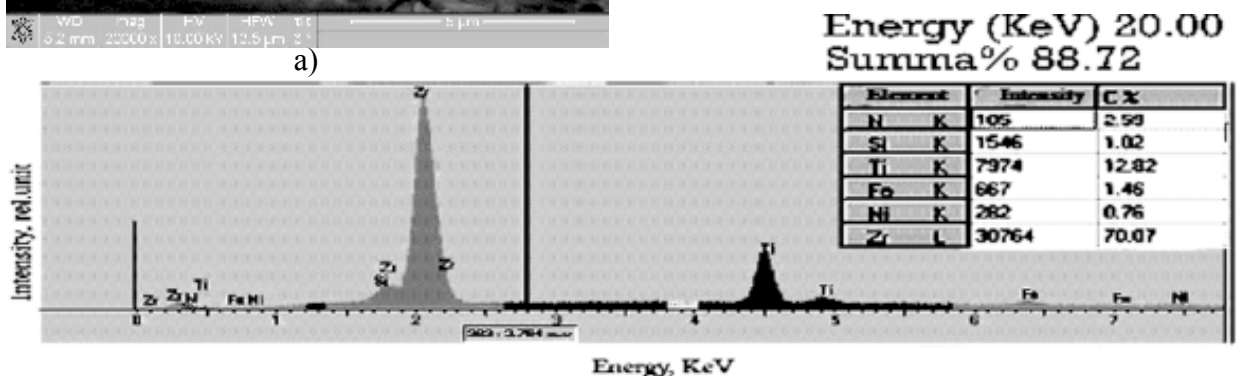
б)

Ti ≈ 12,8 ат.%, Zr ≈ 70 ат.%, Fe ≈ 0,76 ат.% (рис. 5б).

Приведенные результаты указывают на то, что N в покрытии достаточно много, что позволяет ему участвовать в создании нитридов Zr и Ti или твердого раствора (Zr, Ti)N, Si чуть больше 1,12 вес.%. Однако если учитывать результаты работ Vergek и др. [6 – 8], то концентрации Si в районе 6 ÷ 7 ат.% достаточно для образования фаз силиконитридов.



а)



б)

На рис. 6 представлено изображение энергетических спектров обратного рассеяния ионов, измеренного от образцов стали с нанесенным покрытием из Zr-Ti-Si-N. Из-за того, что в покрытии присутствует большая концентрация Zr и Ti, по данным спектрам трудно определить концентрацию элементов Si и N на фоне Zr и Ti. Определение концентрации элементов Si и N по “выеданию” в спектре RBS дает большую погрешность, чем в определении концентрации Zr и Ti. Но, все же можно сказать, что концентрация Si около 7 ат.%, а N может быть более 15 ат.%.

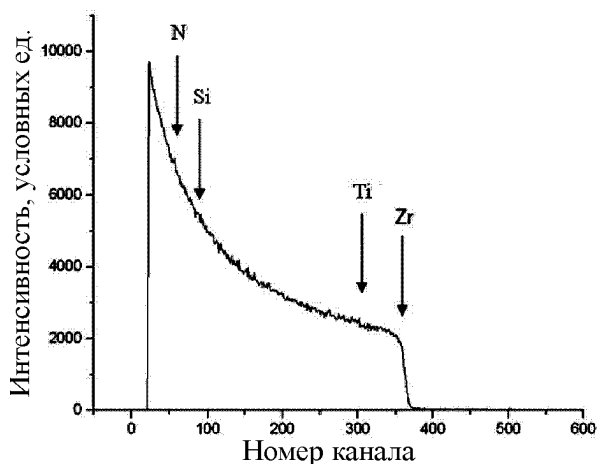


Рис. 6. Энергетический спектр Резерфордского обратного рассеяния ионов ${}^4\text{He}^+$ с энергией 1,35 МэВ, измеренный на нанокompозитном покрытии Zr-Ti-Si-N, стрелками указаны кинематические границы элементов.

Среднее значение твердости для этого покрытия составляет $H_{\text{ср}} = 37 \pm 4$ ГПа. Отжиг до 500 °С на воздухе приводит к росту твердости до 48 ± 6 ГПа и увеличению модуля упругости до 426 ± 28 ГПа. Таким образом, отжиг стимулирует сегрегационные процессы и приводит к формированию более стабильной модулированной структуры.

Изменения происходят и в макродеформированном состоянии кристаллитов основной фазы конденсата (пленки) – твердого раствора (Zr, Ti)N. Деформация сжатия решетки кристаллитов увеличивается, что можно связать с появлением дополнительно новых кристаллических составляющих в материале конденсата: окислов и силиконитрида. При этом в самой решетке происходит уменьшение периода, что в сравнении с исходным состоянием соответствует увеличению кон-

центрации упорядоченных атомов Ti в металлической (Zr/Ti) подрешетке твердого раствора от 8,5 до 21 ат. %.

Определяющим субструктурные характеристики кристаллитов (Zr, Ti)N – твердого раствора в этом температурном интервале является процесс увеличения их размера до среднего значения 25 нм при небольшом повышении микродеформации решетки кристаллитов (табл. 3).

В сравнении с вакуумным, отжиг на воздухе характеризуется понижением температуры фазовой и температурной стабильности до $500 \div 600$ °С, выше которой наблюдается формирование окислов в конденсате, приводящих к его разрушению.

Процессы, происходящие в конденсате при температуре отжига в воздухе ниже 600 °С аналогичны процессам при вакуумном отжиге в том же температурном интервале: характерным является уменьшение периода решетки, величины микро- и макродеформации, сопровождающееся ростом вероятности деформационных дефектов упаковки в металлической подрешетке твердого раствора (табл. 3).

В отличие от вакуумного отжига при отжиге в воздушной атмосфере уже при $T_{\text{отж}} = 800$ °С наблюдается сильное окисление как материала покрытия, так и материала основы в местах разрушения покрытия (рис. 1). При этом происходит полный распад твердых растворов (Zr, Ti)N и (Ti, Zr)N и образование в покрытиях окислов ZrO_2 (JCPDS 42-1164) и TiO_2 (JCPDS 46-1238).

В исследуемом нанокompозитном покрытии Zr-Si-N-Ti при концентрации $5 \leq \text{Ti} \leq 10$ ат.%, отжиг приводит к увеличению концентрации Ti в твердом растворе (Zr, Ti)N от 9 до 21 ат.%. Наблюдается формирование (кристаллизация) $\text{I-Si}_3\text{N}_4$ из аморфной фазы, что и объясняет такой большой разброс значений твердости от 36 до 55 ГПа (см. табл. 3 и рис. 7). На рис. 7, для сравнения, представлены кривые нагрузки и разгрузки для (нанокompозита) Zr-Si-N-Ti с концентрацией $\text{Ti} \geq 12$ ат.% после осаждения и последующего отжига в вакууме при температуре 550 °С.

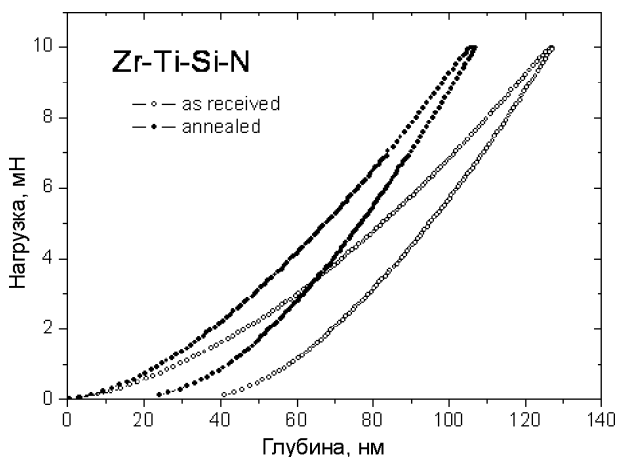


Рис. 7. Кривые “нагрузки и разгрузки” для образца с покрытием из Zr-Ti-Si-N.

Как видно из анализа результатов представленных в табл. 4 и табл. 5 средние значения твердости возросли до $43,5 \pm 3,5$ ГПа, при $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, а при повышении температуры отжига до $530 \text{ }^\circ\text{C}$ возрастают до $55,3 \pm 5,8$ ГПа. Как следует из результатов этой работы, в нанокompозитном покрытии Zr-Ti-Si-N с концентрацией $5 \leq \text{Ti} \leq 10$ ат. %, неоднородность значений твердости связана с неравномерностью распределения в покрытии Si, аморфного $\pm\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, силицида титана и циркония.

В работе А.Д. Коротаева с соавторами [9] было показано с помощью ТЕМ анализа, что при термическом отжиге сверхтвердых покрытий интенсивность роста структурно-фазовых превращений для различных участков покрытий значительно отличается. Там, где

Таблица 4

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

Параметры	После смещения	$T_{\text{отж}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ Воздух	$T_{\text{отж}} = 530 \text{ }^\circ\text{C}$ Воздух
H , ГПа	32,4	38,7	$40,8 \pm 7,5$ (36 ÷ 55)
E , ГПа	333	373	400 ± 83

Таблица 5

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

Параметры	После смещения	$T_{\text{отж}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ Вакуум	$T_{\text{отж}} = 530 \text{ }^\circ\text{C}$ Вакуум
H , ГПа	$40,8 \pm 2$	$43,7 \pm 4$	$46,6 \pm 6$
E , ГПа	392 ± 26	324 ± 56	456 ± 78

имеется большое количество выделившихся вторых фаз, обнаружены наибольшие параметры решетки и размеры зерен. В нашем случае, по-видимому, значительный разброс твердости (для первой серии) связан с этими факторами, т.е. когда мы определяем средний размер зерна около 25 нм (по уширению пиков), то реально, если следовать результатам ТЕМ анализа это может быть от 20 до 35 нм. Для второй серии образцов, где средний размер зерен в осажденной сверхтвердой пленке значительно меньше, около $10 \div 12$ нм, и разброс размеров зерен различных фаз незначителен, но при этом объемная концентрация Si_3N_4 такова, что позволяет окружать (обволакивать) нанозерна двух фаз ZrN и (Zr, Ti)N с (1 – 2) монослоями. Тогда в этом случае (второй серии покрытий), как показали теоретические работы [6 – 9] и эксперименты проведенные HRTEM, будет влиять (играть значительную роль) межфазное несоответствие в системе ГЦК-ZrN/ГЦК-SiN_x/ГЦК-ZrN и механизм структурных превращений (перехода) из метастабильного состояния Si_3N_4 в стабильное.

На рис. 8а, б, в представлены зависимости твердости от глубины вдавливания индентора Берковича (а), кривые “нагрузки-разгрузки” (б) и зависимость модуля упругости от глубины вдавливания индентора (в). Как видно из этих зависимостей, твердость покрытия составляет около 40 ГПа в исходном состоянии, а значения модуля упругости доходят до 600 ГПа, но с глубиной вдавливания уменьшаются и достигают $440 \div 450$ ГПа. Микроанализ, проведенный с помощью EDS (Quant-1000) показывает изменение Ti и Zr по глубине покрытия, что касается Si и N, то эти элементы находятся за пределами обнаружения. Однако анализ, проведенный с помощью WDS и EDS (с другим детектором) по плоскости шлифа, показал, что разброс значений $\text{N} \approx 15 \div 17$ ат.%, $\text{Si} \approx 5,5 \div 6,8$ ат.%, $\text{Ti} \approx 13 \div 15$ ат.%, $\text{Zr} \approx 61,2 \div 67,5$ ат.%.

Толщина покрытия во второй серии составляет от 3,6 до 4,9 мкм, причем размер капельной фракции достигает в высоту 4,7 мкм. Анализ структуры покрытий на разных микроскопах показывает, что полученные покрытия хорошего качества, в них нет столбчатой структуры и нет трещин и пустот. А капли на поверхности покрытия имеют разный элементный состав Zr или Ti.

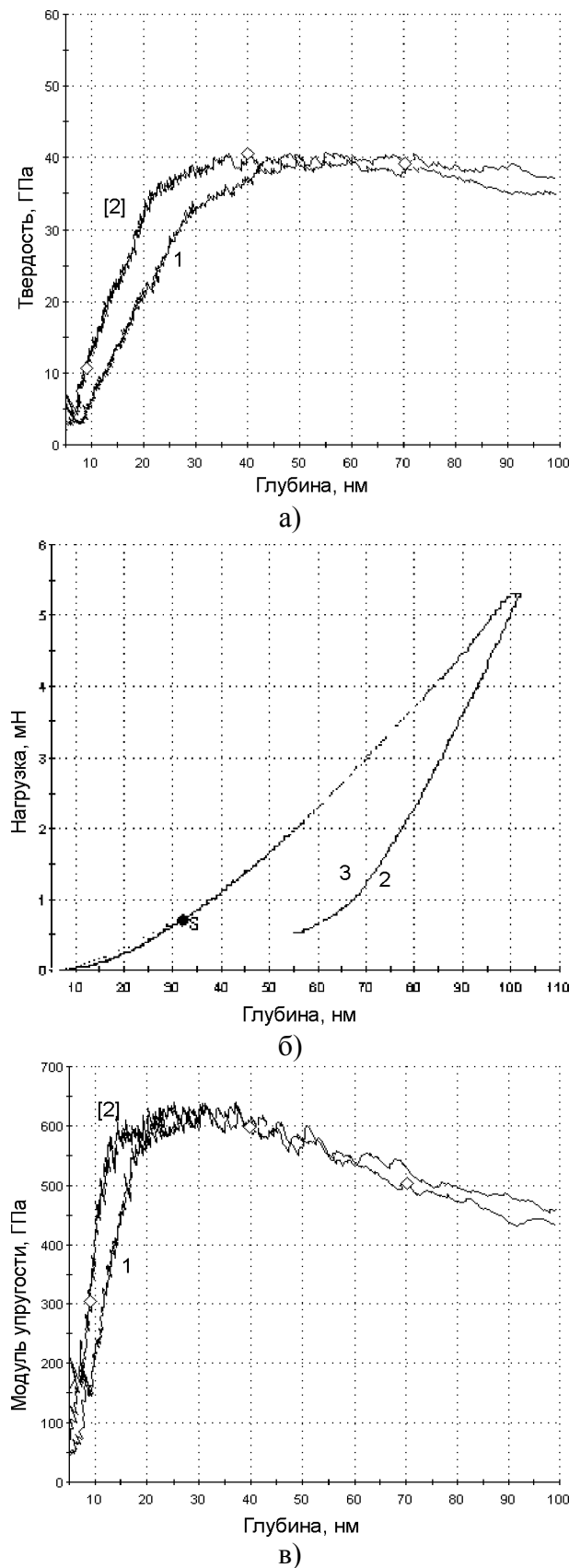


Рис. 8. Зависимости твердости от глубины вдавливания индентора Берковича (а), кривые «нагрузки-разгрузки» (б) и зависимость модуля упругости от глубины вдавливания индентора (в).

ВЫВОДЫ

Таким образом, уменьшение поступления активных кислородных атомов из атмосферы отжига при переходе от отжига на воздухе к отжигу в вакуумной атмосфере позволяет повысить стабильность фазового состава конденсата от температурной области $500 \div 600 \text{ }^\circ\text{C}$ до более высокой $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Причем, в последнем случае, изменение кристаллического фазового состава, в первую очередь, определяется кристаллизацией силиконитрида и образованием кристаллитов I-Si₃N₄ с гексагональной решеткой, а также относительно слабо выраженным процессом образования окисла ZrO₂, не приводящим к развалу твердого раствора (Zr, Ti)N, а лишь увеличивающего удельный вклад в нем титановой составляющей.

Высокая макро- и микродеформация в покрытии, по-видимому, связанная с «atomic re-ening»-эффектом, приводящим к неупорядоченному распределению имплантированных в конденсат при его росте атомов титана, при отжиге релаксирует. Релаксация сопровождается образованием деформационных дефектов упаковки в металлической подрешетке (Zr, Ti)N – твердого раствора и выявляется рентгенографически по сдвигу и уширению дифракционных пиков. Наибольшее содержание дефектов упаковки, как проявление сдвига наиболее плотноупакованных в ГЦК подрешетке плоскостей (111) друг относительно друга [11], выявляется при вакуумном отжиге с $T_{\text{отж}} = 800 \div 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ и достигает величины 15,5 %.

Изменение режимов осаждения от стандартного до ВЧ приводит к изменению на субструктурном уровне формируемых кристаллитов. При этом твердость конденсатов повышается при уменьшении размеров кристаллитов до 25 нм и понижении микродеформации.

Конденсаты системы Zr(Ti)-Si-N содержат кристаллиты двух фаз ZrN и TiN. Размер кристаллитов у TiN составляет 25 нм, у ZrN – не превышает 10 нм.

Присутствие в материале покрытия кристаллитов разных фаз с отличающейся твердостью может являться причиной появления большого (более 5%) разброса в данных по твердости, определенной методом наноиндентирования.

Изменения фазового состава кристаллитов, в первую очередь, определяются кристаллизацией силиконитридов ($\text{I-Si}_3\text{N}_4$) с гексагональной решеткой, увеличением содержания Ti в твердом растворе ($\text{Zr, Ti} \text{N}$), а также образованием небольшого количества (на поверхности) ZrO_2 . Отжиг в вакууме приводит к увеличению размера нанокристаллитов твердого раствора от $12 \div 15$ нм до 25 нм, уменьшается микродеформация, при этом ее релаксация сопровождается образованием деформационных дефектов упаковки, достигающих величины 15,5%.

ЛИТЕРАТУРА

- Morris D.G. Mechanical behaviour of nanocrystalline materials//Material science foundation. Trans. tech. publication LVD Switzerland, Germany, UK, USA.– 1998. – Vol. 2. – P. 1-84.
- Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 271 с.
- Носкова Н.И., Мулюков А.Р. Субмикроструктурные и нанокристаллические металлы и сплавы. – Екатеринбург: УрО РАН. – 2003. – 278 с.
- Veprek S. The search for novel, superhard materials//J. Vac. Sci. Technol.– 1999. – A17 (5). – P. 2401-2420.
- Christiansen S., Albrecht M., Strunk H., Veprek S. Microstructure of novel superhard nanocrystalline-amorphous composites as analyzed by high resolution transmission electron microscopes//J. Vac. Sci. Technol.– 1998.– B16 (1). – P. 19-22.
- Veprek S., Haussmann M., Reiprich S. Superhard nanocrystalline amorphous Si_3N_4 composite materials//J. Vac. Sci. Technol. – 1996. – A14 (1). – P. 46-51.
- Veprek S., Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings//Thin Solid Films. – 1995. – No. 368. – P. 64-71.
- Veprek S., Nesladek P., Niederhofer A., Glatz F., Milek M., Sima M. Recent progress in superhard nanocrystalline composites: toward their industrialization and understanding of the origin of the superhardness//Surf. Coating Technol. – 1998. – No. 108-109. – P. 138-147.
- Veprek S., Mukharjee S., Karvankova P., Manning H., He J., Moto K., Prohazka J., Argon A.S. Limits to the strength of super- and ultrahard nanocomposite coatings//J. Vac. Sci. Technol. – 2003. – Vol. A 21 (3). – P. 532-544.
- Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings//Surf. Coat. Technol. – 2000. – No. 125. – P. 322-330.
- Musil J., Hruby H. Superhard nanocomposite $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ films prepared by magnetron sputtering//Thin Solid Films. – 2000. – No. – 365. – P. 104-109.
- Musil J., Polakova H. Hard nanocomposite Zr-Y-N coatings, correlation between hardness and structure//Surf. Coat. Technol. – 2000. – No. 127. – P. 99-106.
- Musil J., Zeman P., Hruby H., Mayrhofer P.H. ZrN/Cu nanocomposite film – a novel superhard material//Surf. Coat. Technol. – 1999.– No. 120-121. – P. 179-183.
- Musil J., Vlcek J. Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by magnetron sputtering//Proc. of 1st Intern. congress and radiation physics, high current electronics and modification of materials. Tomsk. – 2000. – Vol 3. – P. 393-398.
- Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий//УФН. – 2009.– Т. 179, Вып. 1. – С. 35-64.
- Karvankova P., Prohazka J.//Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 476. – P. 1-25.
- Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев материалов. Харьков: Харьковский национальный университет. – 2007. – 560 с.
- Nanostructured Coating/Eds. A. Gavaleiro, J.T. De Hosson. Berlin: Springer-Verlag. – 2006. – 340 p.
- Барвинок В.А. Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий. – М.: Машиностроение. – 1990. – 384 с.
- Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. М.: Машиностроение. – 2007. – 496 с.
- Вишняков Я.Д. Современные методы исследования структуры деформированных кристаллов. – М.: Металлургия. – 1975. – 480 с.
- Соболь О.В. Процесс наноструктурного упорядочения в конденсатах системы W-Ti-B//ФТТ. – 2007. – Т. 49, Вып. 6. – С. 1104-1110.
- Zhang R.F., Argon A.S., Veprek S. Superhard nanocomposites: Origin of hardness enhancement, properties and applications//Phys. Rev. – 2009. – Vol. 79. – 245426. – P. 1-13.

© А.Д. Погребняк, О.В. Соболь, В.М. Береснев, П.В. Турбин, Г.Н. Толмачева, Н.А. Махмудов, А.П. Шипиленко, М.В. Каверин, А.В. Пшик, Е.В. Фурсова, 2009