

УДК 669.295.539.121.537.534

**В. М. Береснев<sup>1,\*</sup>, С. А. Клименко<sup>2,\*\*</sup>, О. В. Соболев<sup>3</sup>,  
С. В. Литовченко<sup>1</sup>, А. Д. Погребняк<sup>4</sup>, П. А. Сребнюк<sup>1</sup>,  
Д. А. Колесников<sup>5</sup>, А. А. Мейлехов<sup>3</sup>, А. А. Постельник<sup>3</sup>,  
У. С. Немченко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина,  
г. Харьков, Украина

<sup>2</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля  
НАН Украины, г. Киев, Украина

<sup>3</sup>Национальный технический университет “Харьковский  
политехнический институт”, г. Харьков, Украина

<sup>4</sup>Сумской государственный университет, г. Сумы, Украина

<sup>5</sup>Белгородский государственный технический университет,  
г. Белгород, Россия

\*beresnev-scpt@yandex.ru

\*\*klm@ism.kiev.ua

## **Влияние высокотемпературного отжига на структуру и механические свойства вакуумно-дуговых покрытий из Mo/(Ti + 6 % (по массе) Si)N**

*Методами растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным элементным микроанализом, рентгеноструктурного анализа и микроидентификации исследовано влияние условий осаждения в реактивной азотной атмосфере на морфологию роста, фазовый состав, структуру и микротвердость вакуумно-дуговых многослойных покрытий, полученных испарением катодов из Mo и Ti + 6 % (по массе) Si как после их осаждения, так и после высокотемпературного отжига. Установлено, что использование составного катода из Ti и Si позволяет формироваться структурному состоянию, склонному к упорядочению, с образованием при высокотемпературном отжиге двухфазного соединения из TiN и Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Твердость покрытия при этом повышается до значения больше 45 ГПа.*

***Ключевые слова:** многоэлементное покрытие, концентрация кремния, давление, фазовый состав, структура, твердость, отжиг.*

### **ВВЕДЕНИЕ**

Создание разного типа композиционных покрытий на основе нитридов переходных металлов с кремнием уже почти два десятилетия является активно развиваемым направлением в пленочном материаловедении [1–5].

Покрытия на основе TiN обладают высокими механическими свойствами, однако достаточно невысокой термической стабильностью [6]. Их механические и трибологические свойства, наряду с термической стабильностью, можно значительно улучшить за счет добавления Si [7], что может влиять на изменение фазового состава (в виде новых фаз или предвыделений, для кото-

© В. М. БЕРЕСНЕВ, С. А. КЛИМЕНКО, О. В. СОБОЛЕВ, С. В. ЛИТОВЧЕНКО, А. Д. ПОГРЕБНЯК, П. А. СРЕБНЮК,  
Д. А. КОЛЕСНИКОВ, А. А. МЕЙЛЕХОВ, А. А. ПОСТЕЛЬНИК, У. С. НЕМЧЕНКО, 2017

рых выделение новых фаз происходит после термообработки), структуры (размера кристаллитов – диспергирование при большом содержании Si позволяет достичь аморфноподобного состояния, и их преимущественной ориентации роста) и функциональных свойств, среди которых наибольший эффект выявлен для механических характеристик. Такие изменения является следствием распада пересыщенного кремнием твердого раствора по спинодальному типу [1, 4], осуществляемого диффузией восходящего типа [8, 9]. Кроме того, кремний является легирующим элементом, повышающим стойкость к окислению [10, 11]. Наиболее твердые материалы формируются при выделении кремния на границах зерен и образовании фазы  $\text{SiN}_x$ , разграничивающей в системе Ti–Si–N отдельные кристаллиты нитрида титана или (в случае низкого содержания азота) кристаллиты TiN и  $\text{Ti}_3\text{Si}_3$  [12, 13]. Такие наноконкомпозиты обладают уникальным сочетанием высоких механических свойств с термической стабильностью и, таким образом, являются очень перспективными для применения в условиях высокотемпературных технологических режимов функционирования. Для достижения наиболее высокой твердости кристаллические зерна должны разделяться прослойкой  $\text{SiN}_x$  толщиной 1–3 монослоя, что соответствует содержанию Si ~ 1,5–7,0 % (ат.) [14].

Также высокие механические характеристики покрытия имеют место при формировании тринарных кремнийсодержащих систем, таких как Ti–Mo–Si–N [15].

В значительной мере управлять наноструктурным состоянием, а также повысить функциональные характеристики можно путем создания многослойных систем с нанометровым периодом модуляции [16, 17]. В таких системах повышение свойств связано с сочетанием разнородных материалов.

Учитывая приведенные выше результаты, в качестве одного из слоев для получения высоких механических характеристик целесообразно использовать материал на основе системы Ti–Si–N, а в качестве второго слоя, базируясь на результатах [18, 19], перспективно использовать материал на основе системы Mo–N.

Целью данной работы было изучение влияния высокотемпературного постконденсационного отжига на фазовый состав, структуру и твердость наноконкомпозитных нитридных покрытий, полученных осаждением на вращающуюся в реактивной азотной рабочей атмосфере подложку при вакуумно-дуговом испарении катодов из Mo и Ti + 6 % (по массе) Si.

### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы были получены вакуумно-дуговым методом на модернизированной установке Булат-6 [20]. Давление рабочей (азотной) атмосферы при осаждении составляло  $p_N = (0,6–5,0) \cdot 10^{-3}$  Торр. Осаждение покрытий осуществляли из двух источников – Mo и Ti + Si, при непрерывном вращении закрепленных на подложках образцов со скоростью 8 об/мин, что позволяло получить слой покрытия толщиной ~ 7 нм с общим числом слоев 960 (или 480 бислойных периодов).

Общее время осаждения покрытия составляло 1 ч. В процессе осаждения на подложки подавали постоянный отрицательный потенциал  $U_{\text{ПП}} = -100$  и  $-200$  В. Высокотемпературный отжиг проводили при температуре 750 °C в течение 1 ч в вакуумной печи VHT 8/22-GR Nabertherm GmbH.

Фазово-структурный анализ выполнен методом рентгеновской дифрактометрии в излучении  $\text{CuK}\alpha$  на установке ДРОН-4.

Твердость покрытий измеряли с помощью твердомера модели ДМ-8 по методу Виккерса при нагрузке на индентор 50 г. Элементный состав покрытий изучали по спектрам характеристического рентгеновского излучения, генерируемого электронным пучком в растровом электронном микроскопе FEI Nova NanoSEM 450. Спектры получали с помощью энергодисперсионного спектрометра рентгеновского излучения системы PEGASUS фирмы EDAX, установленного в микроскопе.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ морфологии бокового сечения и вида поверхности покрытий, полученных при различных  $p_N$  и  $U_{\text{ПП}}$ , показал, что при увеличении потенциала смещения происходит уменьшение средней толщины формируемого покрытия вследствие действия вторичного распыления [21], а капельная фаза на поверхности имеет меньший средний размер. В наибольшей мере это относится к покрытиям, полученным при наименьшем рабочем давлении  $p_N = 6,0 \cdot 10^{-4}$  Торр (рис. 1), при котором из-за низкой плотности газовой среды и, соответственно, большой длины свободного пробега частиц, средняя потеря энергии испаренных с катода частиц при их перемещении от испаряемого катода к подложке – наименьшая [22].

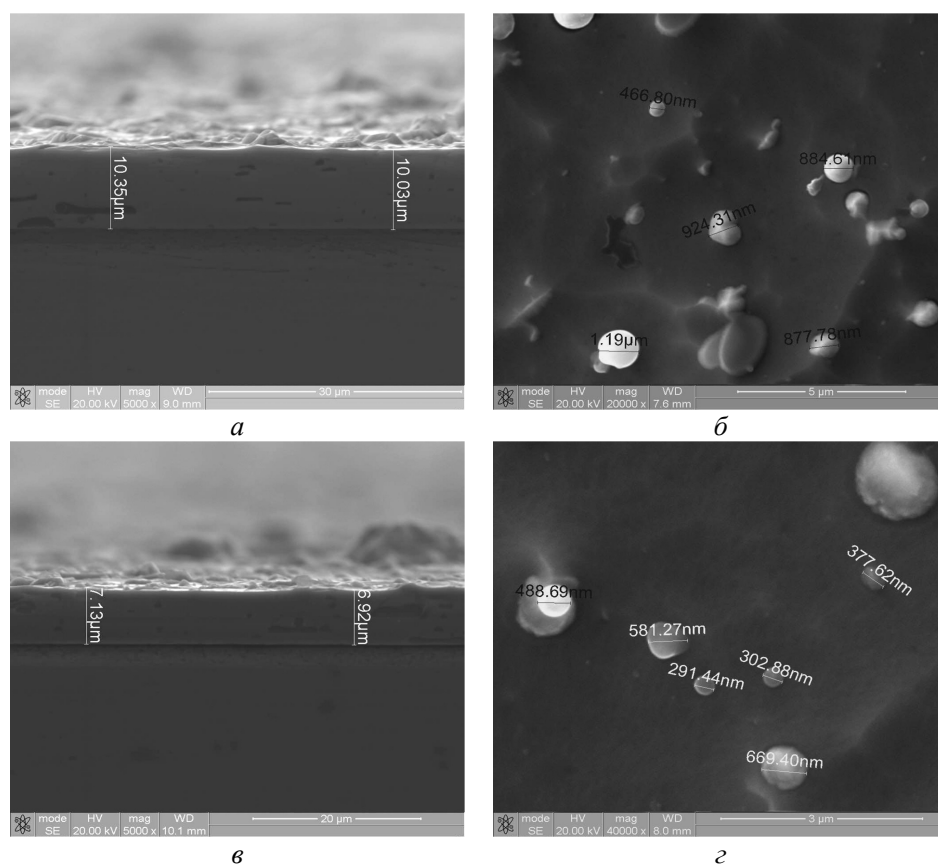


Рис. 1. Поперечное сечение и вид поверхности покрытий, полученных при  $U_{\text{ПП}} = -100\text{В}$ ,  $p_N = 6,0 \cdot 10^{-4}$  Торр (а, б) и  $U_{\text{ПП}} = -200\text{В}$ ,  $p_N = 6,0 \cdot 10^{-4}$  Торр (в, г).

Анализ элементного состава показал, что относительное содержание металлических составляющих покрытия практически не изменяется после вы-

сокотемпературного отжига. Сравнение спектров и определенного по ним элементного состава (рис. 2) свидетельствует, что в процессе отжига происходит перераспределение легких элементов. При этом некоторое увеличение относительного содержания атомов кремния в сравнении с содержанием атомов азота в покрытии связано с более высокой энергией связи (и соответственно теплотой образования) в системе Ti–Si по сравнению с Ti–N.

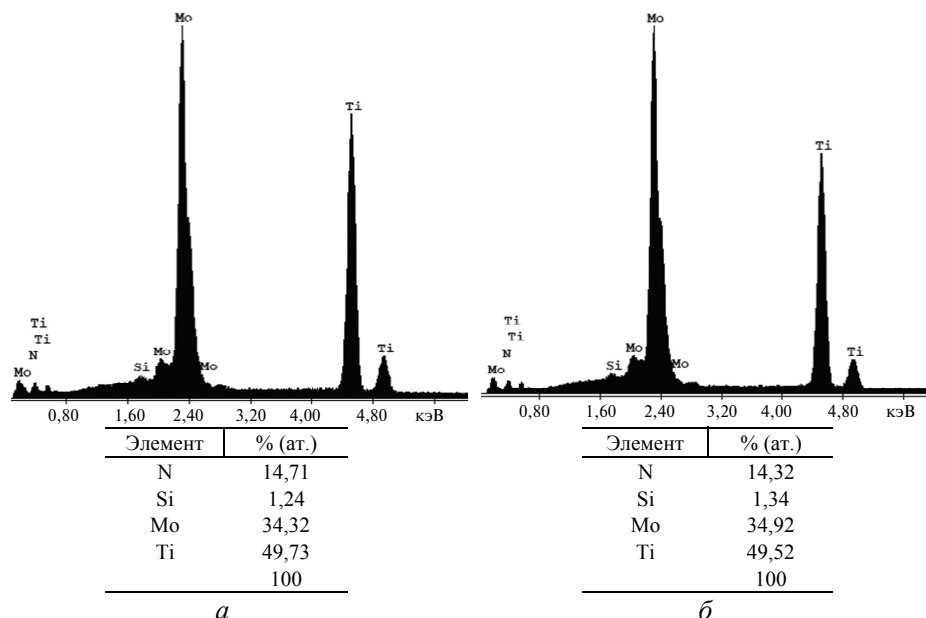


Рис. 2. Энергодисперсионные спектры и элементный состав покрытий, полученных при  $U_{\text{ПД}} = -100\text{В}$ ,  $p_{\text{N}} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  Торр, до (а) и после (б) высокотемпературного отжига.

Тенденция относительного уменьшения содержания Si (рис. 3, а) и увеличения соотношения содержания атомов Mo и Ti  $C_{\text{Mo}}/C_{\text{Ti}}$  (рис. 3, б) с увеличением  $p_{\text{N}}$  сохраняется в отожженных покрытиях практически так же, как и до отжига, но с несколько бóльшим (на 0,2–0,4 % (ат.)) уменьшением содержания Si.

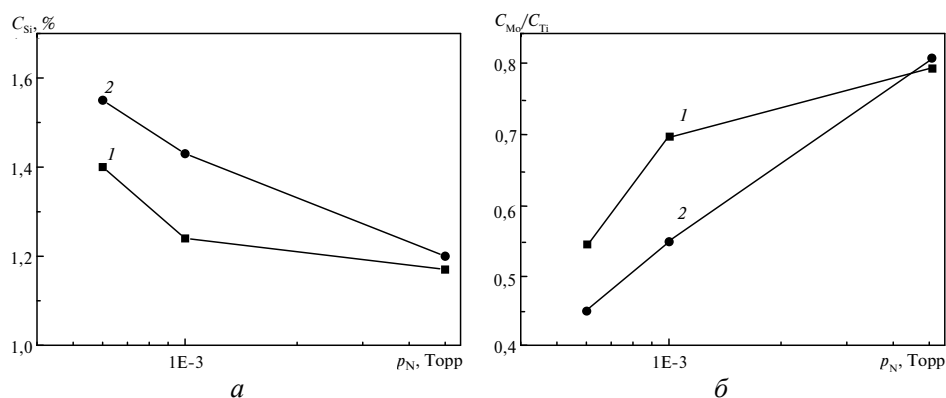


Рис. 3. Зависимости изменения содержания атомов кремния (а) и соотношения содержания атомов Mo и Ti (б) в покрытиях от давления азота;  $U_{\text{ПД}} = -100$  (1),  $-200$  (2) В.

Можно предположить, что причиной относительного увеличения содержания Mo в покрытиях с повышением давления  $p_{\text{N}}$  является уменьшение

скорости испарения катода из Ti + 6 % (по массе) Si из-за его “загрязнения” и образования нитридов на поверхности [23]. В сравнении с катодом из Mo такое “загрязнение” в наибольшей мере сказывается на катоде с сильными нитридообразующими составляющими Ti + 6 % (по массе) Si, что приводит к изменению относительной плотности потока осаждаемых частиц в сторону увеличения содержания Mo.

Наблюдаемые изменения в элементном составе покрытия проявляются и для фазового состава и структурного состояния. Это следует из результатов рентгеновского фазово-структурного анализа.

На рис. 4 приведены участки дифракционных спектров покрытий, полученных при давлениях  $6,0 \cdot 10^{-4}$  и  $1,0 \cdot 10^{-3}$  Торр. Видно, что в покрытиях после осаждения формируется двухфазная структура в слоях на основе Mo ( $\alpha$ -Mo (карточка PDF 42-1120) и  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N (карточка PDF 25-1366)) и в слоях на основе Ti ( $\alpha$ -Ti (карточка PDF 44-1294) и TiN (карточка PDF 38-1420)).

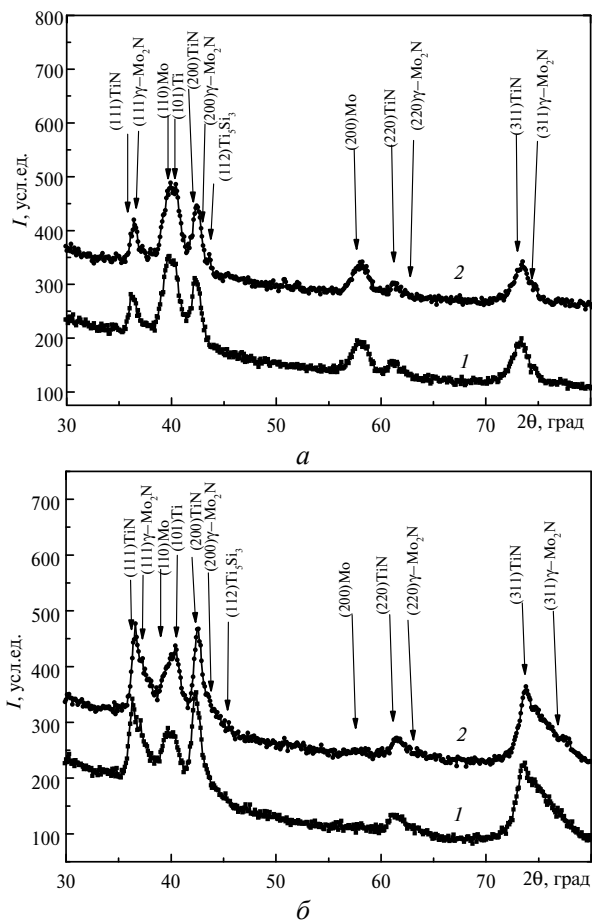


Рис. 4. Участки дифракционных спектров покрытий, полученных при  $p_N = 6,0 \cdot 10^{-4}$  (а) и  $1,0 \cdot 10^{-3}$  (б) Торр, до (1) и после (2) отжига;  $U_{\text{III}} = -100$  В.

С увеличением давления происходит уменьшение относительного содержания металлической (Mo, Ti) составляющей, о чем свидетельствует относительное уменьшение интенсивности рефлексов от кристаллитов этих фаз на дифракционных спектрах вплоть до полного их отсутствия на спектрах

покрытий, полученных при наибольшем ( $5,0 \cdot 10^{-3}$  Торр) давлении. При этом в нитридных составляющих происходит перераспределение интенсивности рефлексов, свидетельствующее об изменении оси преимущественного роста кристаллитов от [100] при наименьшем давлении до [311] при наибольшем. Последняя характерна для  $\gamma$ - $\text{Mo}_2\text{N}$  фазы [18] и ее появление может свидетельствовать в этом случае об определяющем влиянии на текстурообразование слоев  $\text{Mo}_2\text{N}$ .

Дифракционные спектры покрытий после их отжига (рис. 4 а, б, спектры 2) свидетельствуют, что помимо сохранения исходных фаз отжиг приводит к формированию новой фазы  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  (карточка PDF 29-1362). Образование такой фазы становится возможным вследствие относительно невысокого (до 20 % (ат.)) содержания азота в покрытиях, что связано с достаточно большой подвижностью атомов Ti и Si фазы  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  в процессе отжига.

Исследование такой универсальной экспресс-характеристики механических свойств покрытий, как твердость, показало, что отжиг, стимулируя образование силицидных фаз в покрытии, приводит к повышению твердости по сравнению с исходным состоянием на 1–7 единиц. Наиболее высокие абсолютные значения твердости после отжига достигаются в покрытиях, полученных при относительно невысоком ( $-100$  В) отрицательном потенциале смещения, и при  $p_{\text{N}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$  и  $1,0 \cdot 10^{-3}$  Торр составляют 40,3 и 45,2 ГПа соответственно.

## ВЫВОДЫ

При формировании многослойных покрытий с тонкими ( $\sim 7$  нм) слоями высокая подвижность легких атомов азота при осаждении приводит к их направленной диффузии к области с сильными нитридообразующими элементами с формированием нитрид/металл композиции.

Использование составного катода из Ti и Si позволяет формироваться структурному состоянию, склонному при высокотемпературном отжиге к упорядочению с образованием фаз нитрида титана и силицидной фазы  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ .

Образование при отжиге двухфазного состояния из нитридной и силицидной фаз приводит к повышению твердости до значения больше 45 ГПа.

*Методами растрової електронної мікроскопії з енергодисперсійним елементним мікроаналізом, рентгеноструктурного аналізу та мікроіндентування досліджено вплив умов осадження в реактивної азотної атмосфері на морфологію росту, фазовий склад, структуру та мікротвердість вакуумно-дугових багатосарових покриттів, отриманий випарюванням катодів із Mo і Ti + 6 % (за масою) Si як після їх осадження, так й після високотемпературна відпалу. Встановлено, що використання складного катода з Ti і Si дозволяє формуватися структурному стану, схильному до впорядкування, при високотемпературному відпалі з утворенням двофазної сполуки з TiN і  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ . Твердість покриття при цьому підвищується до значення більше 45 ГПа.*

**Ключові слова:** багатоелементне покриття, концентрація кремнію, тиск, фазовий склад, структура, твердість, відпал.

*By scanning electron microscopy with energy dispersive elemental microanalysis, X-ray analysis and microindentation investigated the influence of the deposition conditions in a reactive nitrogen atmosphere, the growth morphology, phase composition, structure and microhardness of vacuum-arc multilayer coatings obtained by evaporation of Mo and Ti + 6 wt % Si cathode as after deposition and after high temperature annealing. It was found that the use of a composite cathode containing Ti and Si allows forming structural state inclined to ordering to form during high-temperature annealing of the two-phase state of the TiN and  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  phases. Hardness it increases to a value of > 45 GPa.*

**Keywords:** multi-element coating, silicon concentration, pressure, phase composition, structure, hardness, annealing.

1. *Veprék S., Reiprich S.* A concept for the design of novel superhard coatings // *Thin Solid Films.* – 1995. – **368.** – P. 64–71.
2. *Prochazka J., Karvankova P., Veprék-Heijman G. M., Veprék S.* Conditions required for achieving superhardness of  $\geq 45$  GPa in nc-TiN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nano-composites // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2004. – **384.** – P. 102–116.
3. *Nanostructured coatings* / Eds. A. Cavaleiro, J. Th. M. De Hosson. – Springer-Verlag, 2006, 648 p.
4. *Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Azarenkov N. A., Beresnev V. M.* Structure and properties of hard and superhard nanocomposite coatings // *Phys. Usp.* – 2009. – **52.** – P. 29–54.
5. *Pogrebnyak A. D., Sobol' O. V., Beresnev V. M. et al.* Features of the state and mechanical properties of ZrN and Zr(Ti)–Si–N coatings obtained by ion-plasma deposition technique // *Tech. Phys. Lett.* – 2009. – **35(10).** – P. 925–928.
6. *Sobol' O. V., Andreev A. A., Grigoriev S. N. et al.* Physical characteristics, structure and stress state of vacuum-arc TiN coating, deposition on the substrate when applying high-voltage pulse during the deposition // *Probl. Atomic Sci. Tech.* – 2011. – N 4. – P. 174–177.
7. *Endrino J. L., Palacin S., Aguirre M. H. et al.* Determination of the local environment of silicon and the microstructure of quaternary CrAl(Si)N films // *Acta Materialia.* – 2007. – **55,** N 6. – P. 2129–2135.
8. *Sobol' O. V., Grigorjev O. N., Kunitsky Yu. A. et al.* Peculiarities of structure state and mechanical characteristics in ion-plasma condensates of quasibinary system borides W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>–TiB<sub>2</sub> // *Sci. Sintering.* – 2006. – **38.** – P. 63–72.
9. *Sobol' O. V.* Nanostructural ordering in W–Ti–B condensates // *Phys. Solid State.* – 2007. – **49,** N 6. – P. 1161–1167.
10. *Diserens M., Patscheider J., Levy F.* Mechanical properties of oxidation resistance of nano-composite TiN–SiN<sub>x</sub> physical vapor deposited thin films // *Surf. Coat. Technol.* – 1999. – **120/121.** – P. 158–162.
11. *Vaz F., Rebouta L., Goudeau P., Pacaud J. et al.* Characterization of Ti<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub> nanocomposite films // *Ibid.* – 2000. – **133/134.** – P. 307–313.
12. *Veprék S.* The search for novel, superhard materials // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1999. – **17(5).** – P. 2401–2420.
13. *Niederhofer A., Nesladek P., Mannling H. D. et al.* Structural properties, internal stress and thermal stability of nc-TiN/ $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, nc-TiN/TiSi<sub>x</sub> and nc-(Ti<sub>1-y</sub>Al<sub>y</sub>Si<sub>x</sub>)N superhard nanocomposite coatings reaching the hardness of diamond // *Surf. Coat. Technol.* – 1999. – **120/121.** – P. 173–178.
14. *Meng W. J., Zhang X. D., Shi B. et al.* Structure and mechanical properties of nanocomposite Ti–Si–N coatings // *Ibid.* – 2003. – **163/164.** – P. 251–259.
15. *Jin-Woo J., Seung-Gyun H., Kwang-Ho K.* Synthesis and characteristics of new quaternary superhard Ti–Mo–Si–N coatings // *J. Korean Institute Surf. Eng.* – 2006. – **39,** N 6. – P. 245–249
16. *Munz W. D.* Large-scale manufacturing of nanoscale multilayered hard coatings deposited by cathodic arc/unbalanced magnetron sputtering // *MRS Bull.* – 2003. – **28(3).** – P. 173–179.
17. *Pogrebnyak A. D., Ivasishin O. M., Beresnev V. M.* Arc-evaporated nanoscale multilayer nitride-based coatings for protection against wear, corrosion, and oxidation // *Usp. Fiz. Met.* – 2016. – **17.** – P. 1–28.
18. *Sobol' O. V., Andreev A. A., Stolbovoi V. A., Fil'chikov V. E.* Structural-phase and stressed state of vacuum-arc-deposited nanostructural Mo–N coatings controlled by substrate bias during deposition // *Techn. Phys. Lett.* – 2012. – **38,** N 2. – P. 168–171.
19. *Beresnev V. M., Klimenko S. A., Sobol' O. V. et al.* Effect of the deposition parameters on the phase–structure state, hardness, and tribological characteristics of Mo<sub>2</sub>N/CrN vacuum–arc multilayer coatings // *J. Superhard Mater.* – 2016. – **38,** N 2. – P. 114–122.
20. *Aksenov I. I., Andreev A. A., Belous V. A. et al.* Vacuum arc: plasma sources, coating deposition, surface modification. – Kiev: Naukova Dumka, 2012. – 727 p.
21. *Sobol' O. V.* Phase composition, structure, and stressed state of tungsten films produced by ionplasma sputtering // *Phys. Metals Metallography.* – 2001. – **91,** N 1. – P. 60–67.
22. *Beresnev V. M., Klimenko S. A., Toryanik I. N. et al.* Superhard coatings of the (Zr–Ti–Si)N and (Ti–Hf–Si)N systems produced by vacuum-arc deposition from a separated flow // *J. Superhard Mater.* – 2014. – **36,** N 1. – P. 29–34.
23. *Andreev A. A., Sablev L. P., Grigoriev S. N.* Vacuum arc coatings. – Kharkov: KIPT, 2010. – 317 p.

Поступила 23.06.16