

Наноструктурные и нанокompозитные сверхтвердые покрытия

А.Д. Коротаев, В.Ю. Мошков, С.В. Овчинников¹, Ю.П. Пинжин¹,
В.М. Савостиков², А.Н. Тюменцев¹

Сибирский физико-технический институт, Томск, 634050, Россия

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, 634021, Россия

² ОАО «Организация ТехноТрон», Томск, 634033, Россия

Методом электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, измерения микро- и нанотвердости исследованы особенности взаимосвязи тонкой субструктуры с изменением прочностных свойств однофазных (TiN) и нанокompозитных покрытий (TiN/Cu, AlN/Cu, Ti–Si–B–N) вблизи поверхности сопряжения с подложкой и на поверхности покрытия. Показано, что в покрытиях TiN, TiN/Cu, Ti–Si–B–N обнаруживается двухуровневая зеренная структура с фрагментацией зерен размером 0.1÷0.3 мкм на субзерна размером 0.15÷0.25 нм с малоугловыми $\Delta\varphi \leq 5^\circ$ разориентировками. В нанокompозитных покрытиях TiN/Cu наблюдаются снижение твердости от исходной $H_\mu \sim 40$ ГПа до 20÷22 ГПа в результате выдержки при $T \sim 300$ К в течение $t \geq 4 \cdot 10^3$ ч и релаксация внутренних напряжений, измеренных по кривизне-кручению решетки. В покрытиях Ti–Si–B–N с примесями кислорода и углерода наблюдаются стабильные значения $H_\mu \approx 55 \div 60$ ГПа в структурных состояниях, отвечающих двухуровневой зеренной структуре легированного кремнием нитрида титана и аморфных зернограничных фаз. В покрытиях AlN/Cu при однородном распределении нанозерен нитрида алюминия ($d < 20 \div 25$ нм) низкие значения твердости $H_\mu = 12 \div 15$ ГПа обусловлены высокой объемной долей металлической фазы.

Выполнен анализ перспективности нанопокрывтий типа MeN/металл и MeN/аморфная фаза (Me–Ti, Zr, V, W, Cr).

Nanostructured and nanocomposite superhard coatings

A.D. Korotaev, V.Yu. Moshkov, S.V. Ovchinnikov¹, Yu.P. Pinzhin¹,
V.M. Savostikov², and A.N. Tyumentsev¹

Siberian Physical-Technical Institute, Tomsk, 634050, Russia

¹ Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk, 634021, Russia

² JSC Technotron, Tomsk, 634033, Russia

Electron microscopy, X-ray structural analysis, and microhardness and nanohardness measurements are used to investigate special features of the interrelation between the fine substructure and variation in strength properties of single-phase (TiN) and nanocomposite coatings (TiN/Cu, AlN/Cu, Ti–Si–B–N) in the vicinity of the coating – substrate interface and on the coating surface. It is shown that a two-level grain structure with grains 0.1÷0.3 μm in size fragmented into subgrains 0.15÷0.25 nm in size with small angle misorientations $\Delta\varphi \leq 5^\circ$ is found in TiN, TiN/Cu and Ti–Si–B–N coatings. In nanocomposite TiN/Cu coatings the initial hardness $H_\mu \sim 40$ GPa decreases to 20÷22 GPa owing to ageing at $T \sim 300$ K for $t \geq 4 \cdot 10^3$ h and internal stresses measured by lattice bending-torsion relax. Ti–Si–B–N coatings admixed with oxygen and carbon are characterized by stable values of $H_\mu \approx 55 \div 60$ GPa in structural states corresponding to the two-level grain structure of silicon-doped titanium nitride and amorphous grain-boundary phases. In AlN/Cu coatings at a uniform distribution of aluminum nitride nanograins ($d < 20 \div 25$ nm) the low hardness $H_\mu = 12 \div 15$ GPa is governed by a high volume fraction of the metal phase.

In the paper we analyzed the application prospects of nanocoatings of types MeN/metal and MeN/amorphous phase (Me–Ti, Zr, V, W, Cr).

1. Введение

Создание и фундаментальные исследования нано- и субструктурных пленок и покрытий являются одним из перспективных направлений развития нанотехнологий

и получения новых материалов. Исключительно интересными представляются исследования гетерогенных систем «подложка – покрытие» с точки зрения концепции структурных уровней деформации, поскольку в ус-

ловиях механического нагружения в этих системах происходит самосогласованное развитие пластического течения в условиях наличия высоких внутренних напряжений и их градиентов, наличия сопряжения высокопрочной, как правило, хрупкой поверхностной пленки с основным объемом материала, обладающим существенно более низкой прочностью и высокой пластичностью. При этом определяющими поведением материала становятся развитие и взаимодействие процессов деформации на различных структурных уровнях и, следовательно, основой теоретического анализа деформации покрытий должен быть многоуровневый подход.

В этой связи нам представляется полезным в юбилейном выпуске журнала, посвященном автору концепции структурных уровней деформации и создателю нового научного направления в физике и механике прочности материалов — физической мезомеханики — ак. Панину В.Е., представить результаты исследований по существу нового класса материалов — сверхтвердых нанокompозитных покрытий. Тем более что под руководством Панина В.Е. ведутся широкие исследования материалов с модифицированным поверхностным слоем, с наноструктурными поверхностными слоями и нанесенными различными методами покрытиями.

В качестве основных объектов исследования в настоящей работе выбраны покрытия на основе нитрида титана TiN. Их широкое использование в качестве твердых износостойких покрытий режущего инструмента, диффузионных барьеров в электронике, декоративных и антикоррозионных покрытий, тонких пленок микроэлектромеханических систем и т.д. обусловлено тем, что нитрид титана обладает высокими твердостью и модулем упругости, химической стабильностью, низким коэффициентом трения, высокими сопротивлением коррозии и износостойкостью. Вместе с тем, функциональные свойства рассматриваемых, как и любых других, покрытий, в значительной степени определяются их реальной структурой — размером зерна, наличием примесей, текстурой, фазовым составом, уровнем внутренних напряжений и т. д. Именно поэтому в течение последних 10–15 лет проводятся интенсивные исследования взаимосвязи структурно-фазового состояния и функциональных свойств нитридных покрытий в зависимости от методов и условий их синтеза [1–13]. В частности, оказалось, что существенного изменения структуры и свойств нитридных покрытий удается достигнуть в результате легирования такими элементами, как Si, B, Al, Y, Ni и др. При этом было показано, что чрезвычайно высокая эффективность легирования нитридных покрытий именно указанными выше нерастворимыми в равновесных условиях элементами обусловлена их термодинамически контролируемой сегрегацией по границам нанозерен TiN с формированием зернограничной фазы, ограничивающей рост зерна на

уровне $d \leq 10 \div 15$ нм. В результате за последние 10 лет были разработаны сверхтвердые ($H_{\mu} \geq 40$ ГПа) и ультратвердые ($H_{\mu} \approx 80 \div 100$ ГПа) нанокompозитные покрытия типа n-MeN/a-фаза (аморфные фазы: Si_3N_4 , SiN_x , BN, TiB_2) [14–18] и n-MeN/металл (n-MeN: нанокристаллические нитриды Ti, Zr, W, V; металл — Cu, Y, Ni) [19–24].

Предполагается, что сверхтвердые состояния в указанных композитах достигаются в результате подавления процессов роста зародышевых трещин, генерации и распространения дислокаций с уменьшением размеров нанокристаллитов (зерен) до значений $d < 10$ нм при отсутствии характерной для наноструктурных материалов аномальной зависимости Холла–Пэтча [16–18]. Действительно, в нанокompозитах с зернограничной аморфной фазой Si_3N_4 , SiN_x , BN, TiB_2 эти предположения оправданы тем, что указанные соединения характеризуются высоким уровнем межатомной связи (типа Me–N) с атомами кристаллической фазы. Последнее подавляет зернограничное проскальзывание и служит эффективным препятствием при распространении зародышевых трещин и дислокаций, тогда как максимальные значения H_{μ} наблюдаются при достижении порога перколяции, т.е. при образовании непрерывной зернограничной прослойки во всем объеме покрытия. Однако природа сверхтвердости в покрытиях типа n-MeN/металл, в которых зернограничная фаза согласно [19–24] представляет нерастворимую в нитридах мягкую металлическую (Cu, Y, Ni) фазу с объемной долей 5–7 % остается неясной, поскольку в таких нанокompозитах должно легко реализоваться зернограничное проскальзывание.

Следует подчеркнуть, что вопрос о природе сверхтвердости остается невыясненным и в целом для нанокompозитов. Тем не менее, не возникает сомнений в том, что высокий уровень прочностных свойств рассматриваемых нанокompозитных покрытий в значительной, если не определяющей степени, обусловлен наноразмерностью их зеренной структуры. Возможно, отсутствие зернограничного проскальзывания связано с невозможностью релаксации ввиду высокого сопротивления сдвигу в нанокристаллитах нитридов типа TiN внутриверного скольжения, необходимого при зернограничном проскальзывании. Однако в тонких гетерофазных пленках и покрытиях возможны также следующие структурные факторы, существенно повышающие их прочностные свойства. Прежде всего, как предполагается в [17, 18, 24], формирование сверхтвердости в нанокompозитах связано с высоким уровнем внутренних напряжений. Действительно, в таких покрытиях обнаружены высокие внутренние напряжения сжатия, превышающие, например, в системах Ti–Si–N, Ti–B–N значение 10 ГПа [18, 25–28]. Однако при их релакса-

ции до обычных значений $\sigma = 0.5 \div 1.0$ ГПа, сверхтвердость покрытий сохраняется [25, 26].

Например, в покрытиях системы Al–N–Cu при размере зерна $d = 8$ нм даже в исходном состоянии внутренние напряжения не превышали $\sigma = 0.5$ ГПа [24]. Все это дает основание полагать, что уровень дальнедействующих внутренних напряжений не является определяющим в формировании сверхтвердости. Наконец, одним из важнейших факторов повышения прочностных свойств нанокompозитных покрытий является тонкая дефектная структура нанокристаллитов. К сожалению, до сих пор последняя, ввиду трудностей ее экспериментального изучения в нанокристаллических состояниях, не исследована. Нам известны лишь работы [14, 22, 29], в которых методом высокоразрешающей электронной микроскопии показано отсутствие в кристаллитах с размером зерна $d < 10$ нм дислокаций и наличие зернограничных фаз, в том числе аморфных. В [30] отмечается, что в покрытиях TiN с размером зерна $d \cong \cong 20 \div 25$ нм внутри зерен, возможно, существует субзеренная субструктура. Кроме того, поскольку обычно синтез нанокompозитных покрытий происходит в условиях ионного облучения с энергией ионов, превышающей пороговую энергию ($E \approx 30 \div 50$ эВ) смещений, предполагается образование радиационных дефектов [3, 6, 8, 18].

Применительно к металлическим материалам в настоящее время получено достаточно много экспериментальных данных, подтверждающих их высокую дефектность в нанокристаллическом состоянии [30, 31]. Однако электронно-микроскопические исследования тонкой дефектной субструктуры неметаллических фаз в субмикроструктурном и нанокристаллическом состояниях практически отсутствуют. Нами разработан специальный метод [32, 33] электронно-микроскопического анализа разориентировок кристаллической решетки, который позволяет провести количественные измерения компонент тензора изгиба-кручения χ_{ij} решетки, эффективной плотности дислокационных зарядов и тензора континуальной плотности дисклинаций. С использованием этого метода имеется возможность (и это реализовано в настоящей работе) исследовать особенности дефектной дислокационно-дисклинационной субструктуры с оценкой локальных внутренних напряжений в субмикроструктурных и нанокристаллических покрытиях на основе нитрида титана и нитрида алюминия, полученных методами ионно-плазменного и магнетронного синтеза на металлические подложки.

С целью сопоставления характерных особенностей структуры и свойств были получены в аналогичных условиях однофазные покрытия TiN, нанокompозитные покрытия Ti–N–Cu, Al–N–Cu, Ti–Si–B–N. Следовало ожидать образования металлической зернограничной фазы (в соответствии с [19, 24] такой фазой является медь) в тройных системах, тогда как в покрытиях

Ti–Si–B–N оптимального состава предполагалось образование аморфных фаз типа SiN_x , BN, TiB_2 или тройных соединений $\text{Si}_x\text{B}_{1-x}\text{N}$. В этом случае зернограничные фазы должны представлять необходимые для формирования сверхтвердых покрытий [14–17] соединения с высокой твердостью и высоким уровнем межатомных связей с атомами кристаллической фазы.

2. Методика исследований

Покрытия TiN, TiN/Cu, AlN/Cu получены при $T = 450 \div 500$ °С методом совмещенного с облучением низкоэнергетическими ($U = 300$ эВ) ионами азота вакуумно-дугового распыления мишеней титана (покрытие TiN), титана и меди (TiN/Cu), меди и алюминия (AlN/Cu) в среде азота давлением $P \approx 0.1$ МПа. Модифицированная технологическая установка типа ННВ 6.6 Института сильноточной электроники СО РАН позволяет проводить процесс напыления покрытий в едином технологическом цикле с ионной очисткой поверхности подложки плазмой аргона, генерируемой плазменным источником «ПИНК» при подаче на подложку отрицательного смещения 1000 В. В качестве подложки использовали нержавеющую сталь 12Х18Н10Т, твердые сплавы ВК-8 и ТК-15. Предварительно их поверхность подвергалась механической полировке с последующей ультразвуковой очисткой в ацетоне. С целью повышения адгезии покрытия за счет образования в поверхностном слое нитридов и насыщения твердого раствора азотом [34] после ионной очистки проводилась активация поверхности ионами азота энергией 300 эВ в течение 10 мин.

Плазменно-ассистированное дуговое напыление проводилось при одновременной работе испарителей титана и меди (покрытия TiN/Cu), алюминия и меди (AlN/Cu) с генератором газоразрядной плазмы азота (плазменный источник ПИНК) давлением 0.3 Па. Соотношение токов Ti(Al) и Cu выбиралось таким, чтобы содержание меди в покрытии было не выше 4 ат. %. При отрицательном смещении на подложке 300 эВ рост покрытий происходит в условиях низкоэнергетического облучения как ионами титана (алюминия), так и ионами азота.

Покрытия Ti–Si–B–N наносились с использованием магнетрона типа МИР и плазменного источника ПИНК при напряжении смещения на подложке 100 В и температуре процесса 200 °С. Напыление проводилось при одновременной работе двух катодов и плазменного генератора. Один из катодов представлял собой полученное методом СВС соединение титана, кремния и бора в равных пропорциях, второй — чистый титан. Регулировкой токов катодов изменялось содержание титана в покрытиях.

Структура и фазовый состав покрытий вблизи ($h < 150$ нм) поверхности сопряжения с подложкой и на расстояниях $h = 1 \div 2$ мкм исследовались методом элект-

ронной микроскопии в тонких фольгах с использованием электронных микроскопов ЭМ-125 и Phillips CM 30. Однофазные покрытия TiN и наноккомпозиты TiN/Cu исследовались также рентгенографически на установке ДРОН-1. Микротвердость покрытий измерялась с помощью специальной приставки к оптическому микроскопу Neophot-2 и наноиндентора NanoTest-100 фирмы Micromaterials.

3. Экспериментальные результаты

3.1. Покрытия TiN, TiN/Cu

Микроструктура прилегающего к подложке тонкого ($h < 150$ нм) слоя покрытия на различных участках поверхности существенно неоднородна. Ее характерной особенностью, как следует из кольцевых электронограмм (рис. 1, б) и темнопольных микрофотографий (рис. 1, а) является нанокристаллическое состояние с близким по форме к равноосному зерном размером $d < 20 \div 25$ нм. Вместе с тем, в отдельных областях обнаруживается другой тип структуры, отражающий характер сопряжения покрытия с подложкой, что определяется по наличию их рефлексов на картинах микродифракции (рис. 1, в, з). При этом, как видно, ориентация нанокристаллитов покрытия имеет ориентацию зерна подложки. Наблюдаемое размытие рефлексов покрытия, возможно, связано либо с отклонениями ориентаций отдельных зерен покрытия, либо с наличием высоких внутренних напряжений в исследуемом тонком слое покрытия. На-

ми получены данные [35], действительно подтверждающие последнее. Представленные результаты свидетельствуют как о случайном, так и эпитаксиальном зарождении нанокристаллов покрытия TiN. Отметим, что найденный для него параметр решетки $a = 0.425 \pm 0.001$ нм хорошо согласуется с известными значениями для объемного нитрида титана [4–6, 8].

Существенное изменение микроструктуры наблюдается с увеличением толщины покрытия. Преимущественная ориентация зерен, связанная с подложкой, исчезает, и развивается текстура роста. С увеличением толщины покрытия $h \geq 1$ мкм сохраняются кольцевые микроэлектронограммы (рис. 2, б) и, как показал анализ их интенсивности, преимущественной текстурой роста оказывается $\langle 111 \rangle$.

Характерной особенностью электронно-микроскопического контраста является наличие многочисленных контуров экстинкции (рис. 2, а), которые непрерывно перемещаются при наклоне фольги в колонне микроскопа. Как впервые нами показано на высокопрочных металлических сплавах [32, 33], указанная особенность обусловлена высокой дефектностью микроструктуры материалов — формированием в них субструктуры с высокими непрерывными разориентировками или высокой кривизной кристаллической решетки. Вследствие наличия высоких непрерывных разориентировок определение размера зерна по светлопольным изображениям оказывается невозможным, поскольку при произвольной ориентации фольги в гониометре отсутствуют ха-

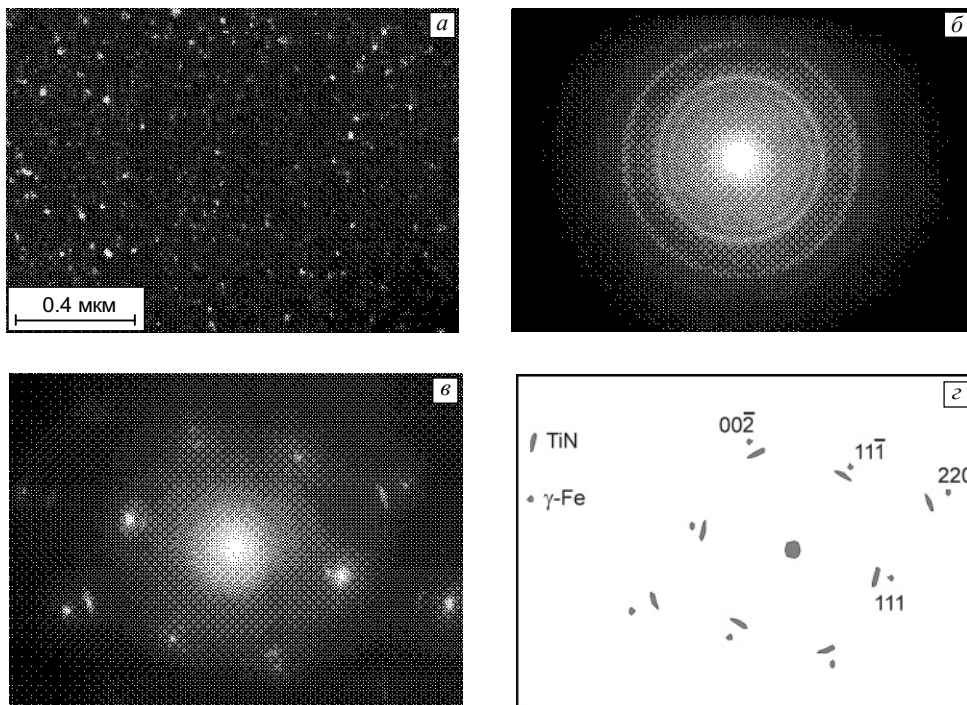


Рис. 1. Темнопольное изображение и картины дифракции структуры покрытий TiN (а, б) и наноккомпозита TiN/Cu (в, з)

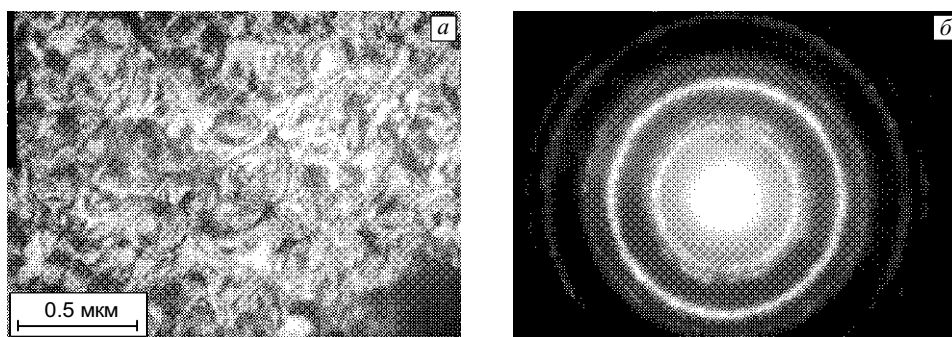


Рис. 2. Светлопольное изображение (а) и картина дифракции (б) структуры нанокompозитного покрытия TiN-Cu на расстоянии 2÷3 мкм от поверхности сопряжения с подложкой

ракетные для поликристаллов особенности дифракционного контраста, необходимые для выявления границ зерен изменения его интенсивности на границах.

Измерение размера зерна в таком случае оказывается возможным по движению контуров экстинкции в темном поле при наклоне образца в колонне микроскопа. На рис. 3, а приведена схема темнопольного анализа. В представленном на рисунке микрокристаллите в процессе наклона образца, вследствие наличия горизонтальной компоненты кривизны перпендикулярных волновому вектору электронов плоскостей кристаллической решетки (рис. 3, б) происходит перемещение контура экстинкции (рис. 3, в). При достижении границы зерна контур исчезает вследствие дискретного изменения угла разориентации кристалла и электронного пучка.

Найденный этим методом размер зерна составляет 0.2÷0.3 мкм. Весьма существенно, что при темнопольном изображении на контурах экстинкции обнаруживается «крупчатый» контраст (рис. 3, в) — контуры экстинкции состоят из отдельных областей, закономерно зажигающихся и гаснущих при наклоне образца. Это свидетельствует о наличии угла разориентации между соответствующими областями кристалла. Оценка таких углов разориентации дает значения менее 5°.

Таким образом, микрокристаллиты TiN в исследованных покрытиях имеют сложную двухуровневую структуру. Зерна субмикронного размера ($d = 0.1 \div 0.3$ мкм) фрагментированы на области размером 10÷15 нм с углом разориентации $\varphi \leq 5^\circ$. При этом обнаруживается закономерная разориентация фрагментов, аналогичная

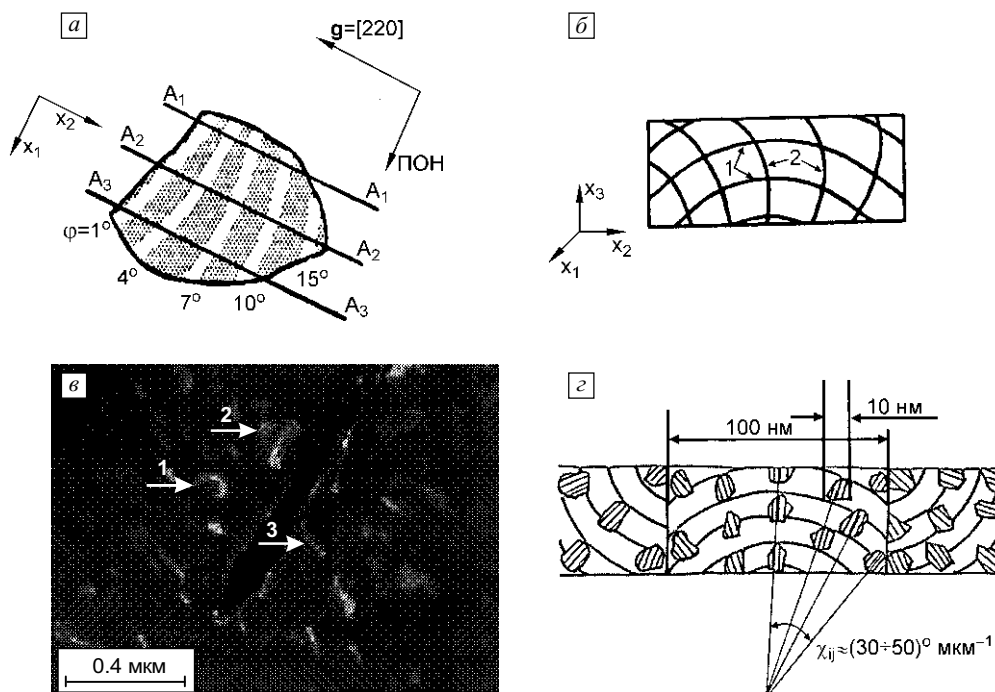


Рис. 3. Схемы перемещения контура экстинкции (а) и проекции кристаллографических плоскостей в сечении A_2A_2 (б) в одном из указанных стрелками на темнопольном изображении (в) микрокристалле; схема двухуровневой структуры покрытия TiN/Cu (г)

наблюдаемой при полигонизации кристаллов. Схематически картина изгиба субмикрорекристаллов и их фрагментации представлена на рис. 3, *з*.

Интересно, что измеренный рентгенографически размер зерна (области когерентного рассеяния) для исследованных покрытий оказывается равным $15 \div 20$ нм (близкие размеры зерна рентгенографически в нанопокрытиях $n\text{-TiN/Cu}$ найдены в [19]) и, следовательно, соответствует размерам найденных фрагментов субмикрорекристаллитов TiN. Анализом закономерностей смещения контуров экстинкции по методике [32, 33, 36] найдены значения компоненты $\chi_{21} \cong 30 \div 40^\circ \text{ мкм}^{-1}$ тензора кривизны кристаллографических плоскостей, нормальных электронному пучку. Найденные значения упругопластической кривизны можно связать с высокой плотностью геометрически необходимых для ее реализации избыточных дислокаций одного знака:

$$\rho_{\pm} = \rho_{+} - \rho_{-} \cong \chi_{21}/b = (1 \div 2) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2},$$

где b — длина вектора Бюргерса дислокаций.

Однако использование стандартного метода определения горизонтальных разориентировок, как отмечалось нами в [33, 36], имеет тот недостаток, что эти компоненты включают весьма вероятный для керамики эффект коробления тонких фольг. Методом [32, 36] измерена также кривизна кристаллографических плоскостей, формирующих дифракционный контраст. Такие плоскости (плоскости 2 на рис. 3, *б*) почти параллельны волновому вектору электронов и при небольших наклонах образца в гониометре остаются практически нормальными плоскости фольги и, следовательно, не меняют своей кривизны при короблении фольг. Следует обратить внимание, что изменение кривизны указанных выше плоскостей сопровождается увеличением ширины контура экстинкции — эффектом, прямо противоположным случаю упругого изгиба тонких фольг, когда с увеличением кривизны решетки ширина экстинкционного контура уменьшается. Таким образом, при использовании обычной методики измерения кривизны решетки по ширине контура, могут быть получены неверные результаты [36]. С применением методики [33, 36], исключающей эту ошибку, были получены значения компоненты $\chi_{31} \approx 25 \div 35^\circ \text{ мкм}^{-1}$ тензора изгиба-кручения решетки в сечении A_2A_2 субмикрорекристалла (рис. 3 *а, б*). Как видно, $\chi_{31} \approx \chi_{21}$, и есть все основания полагать, что обе указанные компоненты тензора изгиба-кручения решетки характерны для массивных образцов и обеспечиваются высокой $\rho_{\pm} \sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$ зарядовой плотностью дислокаций.

Уровень локальных внутренних напряжений в тонкой субструктуре можно оценить по формуле [33, 36] $\sigma_{\text{лок}} \approx E\Delta h\chi_{31}$, где E — модуль Юнга; Δh — характерный размер области дислокационного заряда. При Δh , равном размеру субмикрорекристалла ($\Delta h = 0.1 \div 0.3 \text{ мкм}$),

значения этих напряжений $\rho_{\text{лок}} \sim E/40$ близки к теоретической прочности кристалла. Возможно, в результате частичной релаксации этих напряжений при фрагментации субмикрорекристаллов уровень внутренних напряжений несколько снижается. Тем не менее, при значениях $E = 340 \div 500 \text{ ГПа}$ для TiN [2, 6, 8] уровень этих напряжений оказывается того же порядка, что и найденные в [26, 28] для покрытий TiN, Ti–Si–N значения дальнедействующих напряжений сжатия ($\sigma \approx 5 \div 9 \text{ ГПа}$).

О высоких значениях локальных внутренних напряжений свидетельствует также картина микродифракции. Наблюдаются широкие квазикольцевые отражения, причем для нанокompозита TiN/Cu удается обнаружить радиальное расщепление (рис. 2) линий (200), свидетельствующее об изменении параметра решетки $\Delta a/a \approx 0.02$. Ранее аналогичные расщепления дифракционных максимумов были обнаружены в локальных зонах высокой кривизны решетки в металлических материалах [37, 38]. Найденные по величине $\Delta a/a$ значения локальных внутренних напряжений ($\rho \sim E/50$) оказываются одного порядка с найденными по изгибу-кручению χ_{ij} решетки.

В связи с выполненным выше анализом изгиба-кручения и найденными по этим данным значениями локальных внутренних напряжений следует подчеркнуть, что, во-первых, эти напряжения являются напряжениями субмикро- или наномасштабного уровня. Во-вторых, такие напряжения в материалах с высокой кривизной кристаллической решетки не могут быть измерены традиционными методиками, в частности, методами рентгеноструктурного анализа. Действительно, например, при кривизне решетки $\chi_{ij} \sim 30^\circ \text{ мкм}^{-1}$ размер зоны когерентного рассеяния D , в которой для рентгеновского излучения ориентация кристаллической решетки должна меняться не более чем на $\Delta\varphi \approx 0.01^\circ$, оказывается $D \approx \Delta\varphi/\chi_{ij} \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ мкм}$, т.е. близка к межатомному расстоянию. Следовательно, зоны высокой кривизны решетки не участвуют в формировании дифракционной картины. Это означает, что методами рентгеноструктурного анализа могут быть измерены внутренние напряжения, отвечающие менее дефектным областям микроструктуры материала, и полученные при этом значения существенно ниже полученных методом электронно-микроскопического анализа.

Помимо возможности измерения чрезвычайно высоких локальных внутренних напряжений, использование разработанной нами оригинальной методики электронно-микроскопического анализа дефектной субструктуры с высоким изгибом-кручением решетки позволило впервые обнаружить двухуровневую зеренную структуру покрытий TiN и TiN/Cu. Ранее в литературе отмечалось [1], что ввиду сложной дефектной субструктуры не удастся выявить тонких структурных особенностей в покрытиях TiN. Авторы [1] лишь предпола-

гали наличие субзерен в микрорекристаллах этого покрытия, тогда как в настоящей работе найдены количественные характеристики двухуровневой субструктуры в таких покрытиях.

3.2. Покрытие AlN/Cu

Микроструктура нанокompозитных покрытий AlN/Cu существенно отлична от найденной для TiN/Cu. Прежде всего, на поверхности сопряжения «покрытие – подложка» обнаруживается однородная нанокристаллическая фаза AlN с размером кристаллов $d \leq 20$ нм (рис. 4). С увеличением расстояния от поверхности сопряжения структура не меняется, при этом ширина дифракционных колец, как и размер кристаллитов, также не изменяются. Все это свидетельствует о том, что значения локальных внутренних напряжений (микроскажений решетки) с увеличением толщины покрытий заметно не изменяются. Отсутствует также текстура зарождения и роста покрытий.

3.3. Покрытия системы Ti–Si–B–N

В покрытиях системы Ti–Si–N получены [17, 18] рекордные значения твердости, достигающие для сплава n-TiN/a-SiN_x при размерах зерна $d \approx 3\div 5$ нм значений $H_{\mu} \approx 100$ ГПа, отвечающих лучшим образцам алмаза. Зависимость H_{μ} от содержания Si оказывается немонотонной и при содержании кремния около и выше 20 ат. % получены значения $H_{\mu} \approx 30\div 32$ ГПа, близкие к найденным для покрытий TiN. В ряде работ [39–41] для покрытий Ti–Si–N не достигается сверхтвердости, хотя размер зерна близок к указанным в [17, 18]. Отмеченные противоречия свидетельствуют о том, что существует проблема воспроизводимости при получении сверхтвердых покрытий и, следовательно, необходимы дальнейшие исследования как сверхтвердых покрытий различных сплавов, так и надежных условий их синтеза.

Фазы типа TiB₂, BN, как и Si₃N₄, легко аморфизуются и имеют высокие межатомные связи с нанокристаллитами TiN. Можно предполагать, что в покрытиях системы Ti–Si–B–N имеются широкие возможности достижения сверхтвердости и ее термической стабильности. В част-

ности, в покрытиях системы Ti–B–N стабильность сверхтвердости наблюдается при отжигах до 1000 °C [25].

Как уже отмечалось выше, покрытия Ti–Si–B–N в нашей работе получены методом магнетронного напыления при одновременной работе плазменного источника ионизированного азота, катода из чистого титана и композиционного катода, представляющего полученное методом СВС соединение титана, кремния и бора в равных пропорциях. Изменением тока титанового катода изменялось содержание титана в покрытиях. Напряжение смещения на подложке (нержавеющая сталь 12X18H10T и твердый сплав ТК-15) составляло $U = -100$ В, так что энергия ионов превышала пороговую энергию смещения и синтез покрытий происходил в условиях повышенной диффузионной подвижности атомов в поверхностном слое.

При отношении тока титанового катода к току композиционного катода (5.5÷5.0):1 были получены максимальные значения твердости ($H_{\mu} = 43\div 45$ ГПа) покрытий. Оказалось, однако, что полученные нами покрытия имеют значительное содержание примесей по сравнению с предполагаемым исходным составом.

По-видимому, в процессе изготовления методом СВС композиционных катодов происходит их насыщение углеродом и кислородом. В результате, как было найдено методом обратного резерфордского рассеяния, полученные покрытия имели следующий состав: 38÷40 % Ti; 15÷17 % Si; 14÷18 % N; 15÷10 % C; 15÷10 % O; 4÷5 % В (ат. %). Тем не менее, несмотря на сложный элементный и, возможно, фазовый состав этих покрытий их субструктура аналогична рассмотренной выше для покрытий TiN и TiN/Cu. Вблизи поверхности сопряжения «покрытие – подложка» обнаруживается аналогичная представленной на рис. 1, в, г картина микродифракции, свидетельствующая о том, что вектора обратного пространства кристаллов, соответствующие текстурным максимумам покрытия и рефлексам от подложки, с одинаковыми индексами параллельны, т.е. кристаллографические плоскости покрытия параллельны соответствующим плоскостям подложки. В связи с

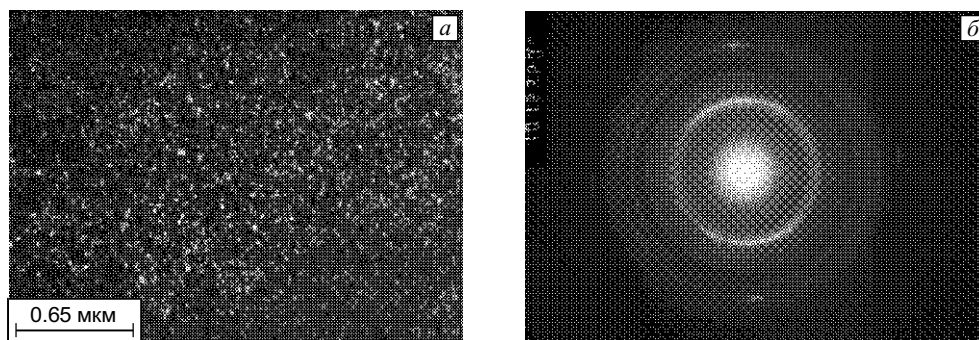


Рис. 4. Темнопольное изображение (а) и картина дифракции (б) структуры нанокompозитного покрытия AlN/Cu

этим наблюдается обусловленное различной ориентацией зерен поликристаллической подложки разнообразие текстурных компонент покрытия (рис. 5). При этом обнаруживаются кроме рефлексов подложки только отражения, отвечающие нитриду титана TiN с параметром решетки $a = 0.421 \pm 0.001$ нм и размером зерен $d = 20 \div 25$ нм. В процессе роста структура покрытия становится неоднородной. Во-первых, в светлом поле обнаруживаются аналогичные представленным на рис. 2, *a* многочисленные контуры экстинкции, которые непрерывно перемещаются при наклоне фольги в колонне электронного микроскопа.

Как уже отмечалось выше, указанные особенности электронно-микроскопического контраста обусловлены формированием в покрытиях субструктуры с высоким изгибом-кручением решетки. Найденные значения упругопластической кривизны кристаллографических

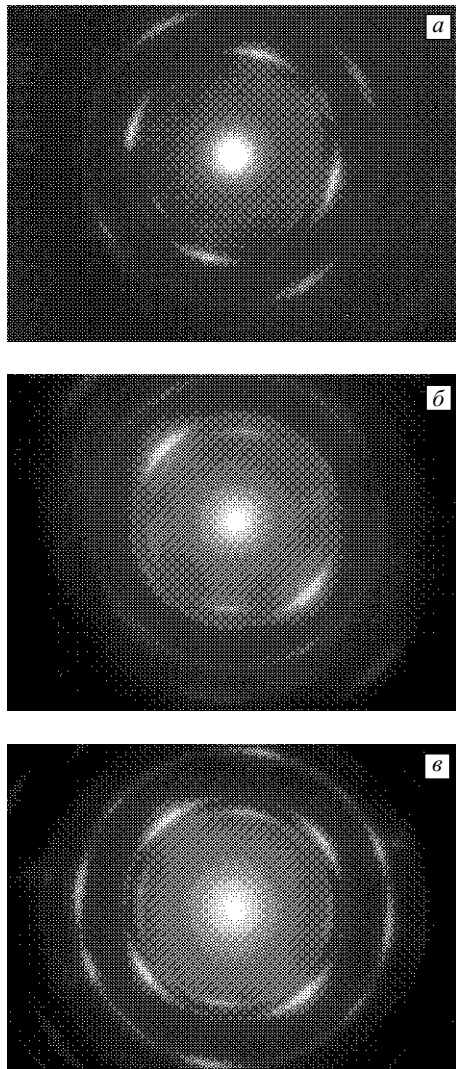


Рис. 5. Картины дифракции структуры участков покрытия TiN-Si-B с различной планальной текстурой: текстура (001) (*a*); текстура (110) (*б*); смешанная текстура (001) и (110) (*в*)

плоскостей, нормальных χ_{21} и параллельных χ_{31} электронному пучку, оказались одного порядка и составляют $20 \div 25^\circ \text{мкм}^{-1}$. Соответственно оценка плотности геометрически необходимых избыточных дислокаций одного знака дает значения $\rho_{\pm} \approx 10^{11} \text{см}^{-2}$ с уровнем локальных внутренних напряжений $\rho_{\text{лок}} \sim E/50$. С использованием рассмотренной выше для покрытий TiN/Si методики темнопольного анализа показано, что в покрытиях системы Ti-Si-B-N также обнаруживается двухуровневая структура с размером зерна TiN $d = 0.1 \div 0.2$ мкм и их фрагментацией на области размером $15 \div 20$ нм (рис. 6, *a*). Именно наличие такой фрагментации с разориентацией нанозерен на углы $\varphi < 5^\circ$ обуславливает формирование в картине микродифракции сплошных колец (рис. 6, *б*) вместо обычно наблюдаемых при размерах зерна $d = 0.1 \div 0.2$ мкм отражений от отдельных зерен [35]. Анализ интенсивностей дифракционных колец показал, что наблюдается аксиальная текстура типа $\langle 100 \rangle$. Об этом, в частности, свидетельствует отсутствие на рис. 6, *б* дифракционного кольца $\langle 111 \rangle$.

Рассмотренная двухуровневая структура покрытия составляет около 80 % площади покрытия. Наряду с такой структурой обнаруживаются бестекстурные области, имеющие одноуровневую нанокристаллическую структуру с размером зерна $d = 10 \div 15$ нм.

Было предположено, что обнаруженная неоднородность структуры покрытий свидетельствует о высокой

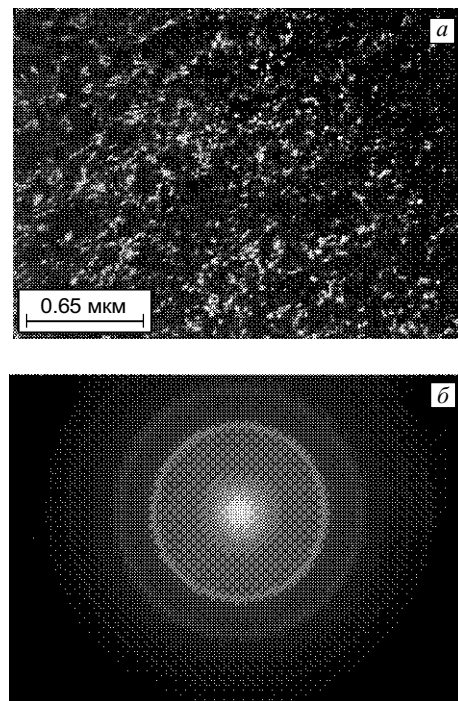


Рис. 6. Темнопольное изображение (*a*) и картина дифракции (*б*) структуры покрытия Ti-Si-B-N, осажденного при температуре 200°C

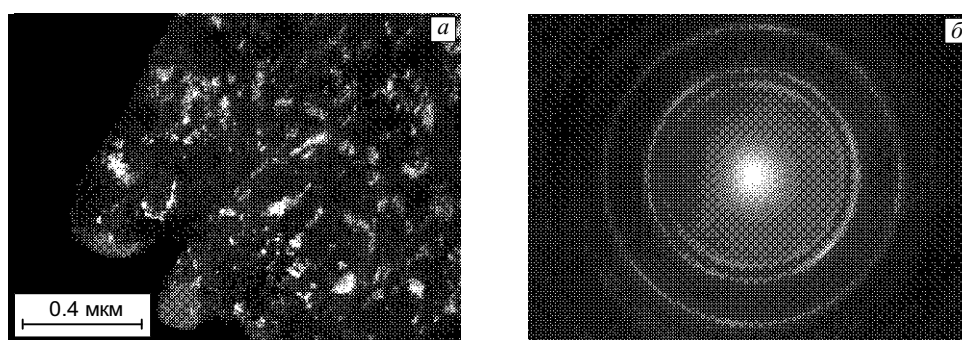


Рис. 7. Темнопольное изображение (а) и картина дифракции (б) структуры покрытия Ti-Si-B-N, осажденного при температуре 450 °C

неравновесности состояния и незавершенности фазовых расслоений в исследуемой многоэлементной системе при невысокой ($T = 200$ °C) температуре синтеза покрытий. В этой связи было проведено исследование микроструктуры покрытий, полученных при $T = 500$ °C. Оказалось, что структура таких покрытий качественно аналогична рассмотренной — наблюдаются субмикронного размера зерна ($0.1 \div 0.3$ мкм), фрагментированные на области (субзерна) размером менее $20 \div 25$ нм (рис. 7, а). Наряду с такой двухуровневой субзеренной структурой обнаруживаются отдельные хаотически ориентированные нанокристаллы размером $20 \div 30$ нм.

Подчеркнем, что для исследованных покрытий Ti-Si-B-N, несмотря на высокое содержание кислорода и углерода, на картинах микродифракции наблюдаются только отражения от нитрида титана TiN. Однако параметр решетки $a = (0.416 \div 0.420) \pm 0.001$ нм оказывается существенно ниже найденного $a = 0.425 \pm 0.001$ нм для покрытий TiN, TiN/Cu. Как отмечается в [29, 40], уменьшение параметра решетки в покрытиях системы Ti-Si-N может быть связано с растворением кремния в TiN. В [29] такая фаза рассматривается отличной от TiN, хотя такое различие обнаруживается только в значениях параметра решетки (фаза TiN $a = 0.425$ нм, фаза $(\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x})\text{N}$ $a = 0.418$ нм). Известно также [17, 18, 29],

что с увеличением содержания кремния ($C_{\text{Si}} = 8 \div 10$ ат. %) твердость покрытия быстро снижается и при $C_{\text{Si}} = 18 \div 20$ ат. % оказывается близкой $H_{\mu} = 28 \div 32$ ГПа к значениям для покрытий TiN.

Такое снижение H_{μ} может быть связано с увеличением объема зернограничной фазы, формированием фаз типа силицидов титана (например Ti_5Si_3 [40] или $(\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x})\text{N}$). В этой связи в настоящей работе уменьшением соотношения токов композиционного и титанового катодов до 3 : 1 было снижено соотношение Ti/Si в покрытии. В результате их структура существенно изменяется по всей толщине. Во-первых, в отличие от рассмотренных выше покрытий на поверхности сопряжения обнаруживается нанокристаллическая структура с имеющими случайную ориентацию кристаллитами TiN размером $d = 10$ нм. Таким образом, эпитаксиальной связи между подложкой и покрытием не наблюдается. С увеличением толщины покрытия его структура остается нанокристаллической, при этом размер зерна (рис. 8, а) не увеличивается. Следует отметить наличие повышенного диффузного фона в картине микродифракции (рис. 8, б), что свидетельствует о существенной аморфной составляющей. Более того, обнаруживаются достаточно протяженные области, в которых методом темного поля не удается обнаружить зеренную

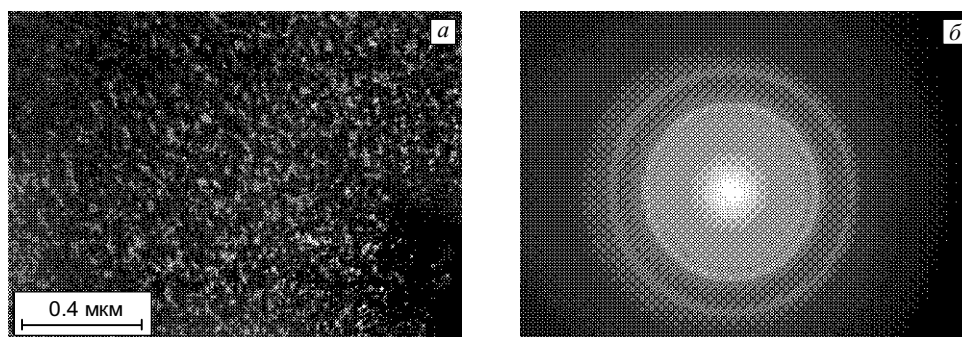


Рис. 8. Темнопольное изображение (а) и картина дифракции (б) структуры покрытия Ti-Si-B-N при соотношении токов катодов Ti и Ti-Si-B, равном 3 : 1

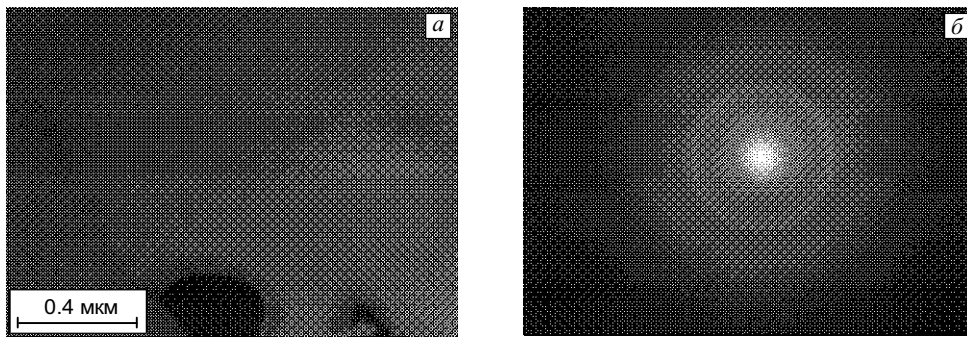


Рис. 9. Темнопольное изображение (а) и картина дифракции (б) аморфно-кристаллической структуры покрытия Ti-Si-B-N при соотношении токов катодов Ti и Ti-Si-B, равном 3:1

структуру (рис. 9, а), при этом наблюдается столь значительное уширение дифракционных колец и высокий уровень диффузного фона (рис. 9, б), что такую структуру, по-видимому, следует квалифицировать как аморфно-кристаллическую.

3.4. Механические характеристики покрытий

Представленные выше результаты свидетельствуют о наномасштабных $d \leq 20 \div 25$ нм размерах зерен в исследуемых покрытиях. В частности, в работах [19, 21] при этом обнаруживается сверхтвердость в нанокompозитах типа n-TiN/Cu и нанокристаллических покрытиях TiN [28]. Полученные нами для покрытий TiN значения $H_{\mu} = 20 \div 22$ ГПа и для AlN/Cu $H_{\mu} = 12 \div 15$ ГПа оказались аналогичными известным для монолитной (объемной) керамики TiN и AlN. Для нанокompозитных покрытий TiN/Cu при измерении твердости непосредственно после синтеза покрытий получены значения $H_{\mu} = 40$ ГПа. Однако в процессе длительной выдержки в течение более месяца при 300 К значения твердости снижаются до обычных для покрытий TiN величин $H_{\mu} = 21 \div 22$ ГПа.

Стабильные значения H_{μ} , практически не зависящие от времени выдержки в течение 5–10 месяцев при 300 К, получены для покрытий Ti-Si-B-N. При этом обнаруживается четкая зависимость микротвердости от соотношения токов композиционного и титанового катодов, отвечающего изменению концентрации титана по соотношению к легирующим компонентам (Si, B, C, O) в покрытиях. С увеличением тока титанового катода значения H_{μ} существенно возрастают и достигают значений, характерных для сверхтвердых покрытий (табл. 1). Подчеркнем, что такие значения получены даже при нагрузках на индентор $P = 200$ мН, при которых глубина проникновения индентора для покрытий толщиной $\Delta h = 1$ мкм отвечает твердости композиции «покрытие – подложка» вследствие пластической деформации подложки (глубина проникновения индентора составляет $\Delta x \sim 0.5\Delta h$). Для получения более близ-

ких к истинной твердости покрытий результатов проведены измерения методом наноинdentирования. Оказалось, что нанотвердость при нагрузке $P = 20$ мН оказывается близкой к измеренной методом микротвердости ($P = 200$ мН), тогда как с уменьшением нагрузки до 8 мН значения твердости значительно превышают указанные в табл. 1. Так, покрытие 4 при нагрузке $P = 8$ мН имеет среднее значение $H_{\mu} = 70$ ГПа, однако при этом наблюдается значительный разброс ($H_{\mu} = 62 \div 86$ ГПа). Примеры кривых «нагрузка – разгрузка» при наноинdentировании приведены на рис. 10. Как видно, глубины инdentирования при нагрузках $P_1 = 20$ мН и $P_2 = 8$ мН имеют значения 200 и 80 нм, что составляет около 20 и 10 % от толщины покрытия соответственно.

Как известно [17, 18], при малых $P < 10$ мН нагрузках на значения H_{μ} оказывает влияние ряд факторов (рельеф поверхности, наличие окисных пленок, размерные эффекты наноинdentации и др.). Данные факторы определяют некоторое завышение значений H_{μ} по сравнению с истинными и разброс отдельных измерений в зависимости от локального состояния поверхности покрытий. Тем не менее, поскольку все измерения превышали $H_{\mu} = 60$ ГПа, можно ожидать, что действительные значения твердости рассматриваемых покрытий оказываются не ниже указанного значения. При обсуждении вопроса конструирования нанокompозитных покрытий отмечается [16, 17], что степень равновесности их микроструктуры и, следовательно, уровень прочностных

Таблица 1

№№ покрытий	Соотношение токов катодов Ti/Ti-Si-B, температура осаждения T , °С	Средние значения твердости H_{μ} , ГПа
1	1 : 1, 200	21÷24
2	3 : 1, 200	33÷34
3	4.5 : 1, 200	43÷46
4	5.6 : 1, 200	43÷46
5	5 : 1, 400÷450	50÷55

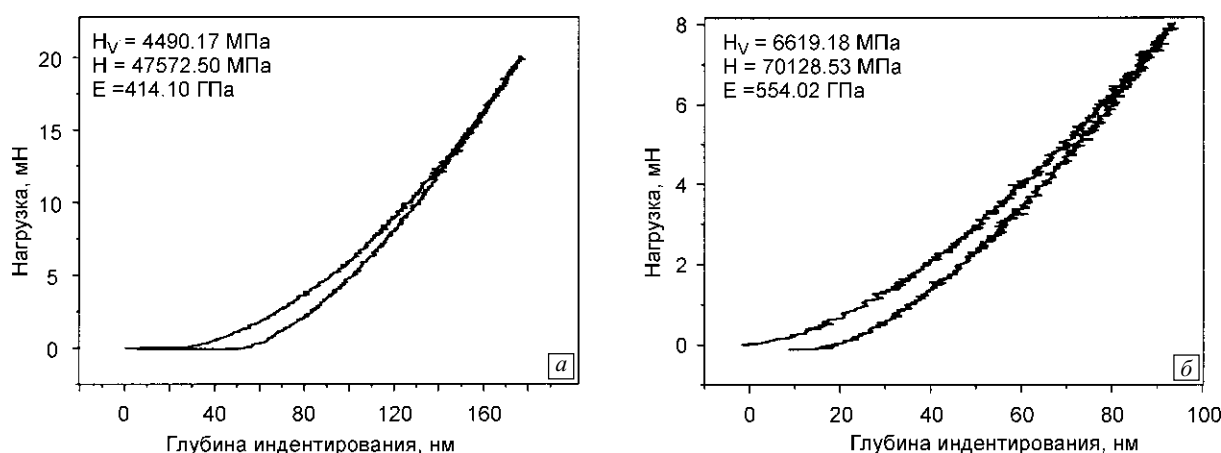


Рис. 10. Кривые нагрузки-разгрузки наноиндентирования покрытия Ti-Si-B-N при максимальной нагрузке на индентор 20 (а) и 8 мН (б)

свойств зависят от полноты расслоения составляющих покрытие фаз. Именно поэтому максимальные значения твердости для покрытий этого класса получены при температурах синтеза $T = 400 \div 500$ °С, отвечающих достаточной диффузионной подвижности составляющих их компонентов. Как показано нами выше, с увеличением температуры нанесения покрытий от 200 °С до 400–450 °С видимого изменения микроструктуры не наблюдается; однако при этом не обнаруживается (рис. 7, б) характерной для низкотемпературного напыления текстуры (рис. 6, б). Значения твердости при нагрузке $P = 20$ г (как отмечено выше, при этом значении твердость отвечает композиции «покрытие – подложка») оказались существенно выше (табл. 1) полученных после напыления при 200 °С.

Таким образом, оптимизацией состава и условий напыления могут быть получены стабильные сверхтвердые покрытия системы Ti-Si-B-N.

3.5. Обсуждение результатов

Представленные выше результаты исследования свидетельствуют о том, что прочностные свойства нанокристаллических покрытий при близких значениях размеров ($d < 20 \div 25$ нм) нанокристаллитов нитридов оказываются существенно различными. Покрытия AlN/Cu имеют значения не выше полученных для поликристаллической керамики AlN; сверхтвердость покрытий TiN/Cu деградирует со временем выдержки при комнатной температуре до значений, характерных для крупнокристаллической керамики TiN; твердость покрытий системы Ti-Si-B-N при оптимальном составе может достигать оптимальных значений $H_{\mu} = 55 \div 60$ ГПа. Естественно предполагать, что, во-первых, указанные различия могут быть связаны с влиянием особенностей структуры, состава и свойств кристаллической и составляющей зернограницную прослойку металлической (AlN/Cu, TiN/Cu) или аморфной (Ti-Si-B-N) фаз. Во-

вторых, не исключено влияние изменения состава покрытий в результате их насыщения газовыми примесями (кислород, углерод) остаточного вакуума в условиях ионно-плазменного и магнетронного синтеза. Наконец, важное значение по данным [13, 18, 42] в формировании прочностных свойств покрытий имеет уровень дальнедействующих внутренних напряжений.

В последнее время при обсуждении природы сверхтвердости специально рассматривается вопрос о воспроизводимости и стабильности полученных значений H_{μ} в зависимости от условий и методов их синтеза. В частности, оказалось [18], что в покрытиях n-TiN/a-Si₃N₄ сверхтвердость деградирует до значений $H_{\mu} \sim 30 \div 32$ ГПа независимо от метода синтеза покрытий при наличии в них примеси кислорода до $C_{O} \geq (0.5 \div 0.6)$ ат. %. При содержании хлора более 0.5 ат. % в полученных CVD-методом покрытиях n-TiN/a-Si₃N₄ происходит их деградация (снижение H_{μ}) при выдержке на воздухе при 300 К. Возможно, именно с насыщением указанных покрытий кислородом связаны низкие значения H_{μ} , найденные в [18, 39–41]. Аналогичная деградация твердости от значений $H_{\mu} = 50$ ГПа до $H_{\mu} = 30$ ГПа обнаружена [18] в покрытиях ZrN/Ni (содержание Ni менее 4 ат. %) после выдержки на воздухе в течение года. Кстати, принципиальным при анализе природы сверхтвердости в нанокompозитах типа MeN/металл по мнению авторов [18] является то, что во-первых, эти покрытия получены методами магнетронного или ионно-плазменного синтеза в условиях облучения ионами (Ti⁺, N⁺, Ni⁺, Cu⁺) энергией $E \geq 100$ эВ. Во-вторых, значения $H_{\mu} \geq 40$ ГПа снижаются до обычных значений $H_{\mu} = 25$ ГПа при получении или отжиге при сравнительно низких ($T < 1000$ К) температурах. Поэтому предполагается, что сверхтвердость этого типа нанокompозитных покрытий обусловлена связанным с ионным облучением уменьшением размера зерна, дефектами кристаллического строения и формированием пла-

нарных внутренних напряжений сжатия. Релаксация последних, снижение плотности дефектов, сопровождающиеся некоторым увеличением размера зерна [3,13] в процессе длительной выдержки при комнатной температуре или отжиге при $T < 1000$ К и определяют деградацию прочностных свойств нанокристаллических покрытий типа n-MeN/металл.

Полученные нами данные для покрытий n-TiN/Cu хорошо подтверждают вышесказанное. Действительно, для этих покрытий обнаруживается снижение твердости от 40 до 20÷22 ГПа в процессе выдержки при комнатной температуре в течение полугода. Как было указано в разделе 3.3, при этом также наблюдается уменьшение ширины дифракционных колец, свидетельствующее о релаксации внутренних напряжений. С нашей точки зрения, такой релаксации способствует зернограничное проскальзывание вследствие наличия по границам мягкой металлической фазы. Измеренный рентгенографический размер нанокристаллов TiN $d_i = 20 \div 25$ нм отвечает размеру областей когерентного рассеяния, представляющих, по нашим данным, разделенные малоугловыми границами субзерна. Между тем, расслоение системы Ti-Cu-N при росте покрытий должно быть связано с образованием зернограничной фазы по высокоугловым границам зерен размером $d = 0.2 \div 0.3$ мкм. Следовательно, толщина зернограничных прослоек существенно превышает оптимальные [17, 18].

Элементарная оценка показывает, что при объемной доле металлической фазы 5÷10 % и размере зерна 0.2 мкм толщина зернограничной прослойки составляет $\Delta R \sim 3 \div 6$ нм. В таком случае, во-первых, возможно интенсивное зернограничное проскальзывание. Во-вторых, такие покрытия не являются по существу нанокompозитными, поскольку нанокристаллиты (области когерентного рассеяния) не имеют металлических, не растворимых в их объеме зернограничных прослоек. Таким образом, действительно, в соответствии с [18] механизм упрочнения покрытий типа n-TiN/металл определяется не соотношением Холла-Петча, а особенностями дефектной субструктуры объема зерна TiN и внутренними напряжениями. Релаксация последних при длительной выдержке при комнатной температуре в сочетании с зернограничным проскальзыванием определяет деградацию твердости покрытий TiN/Cu.

Что касается покрытий n-AlN/Cu, то их низкая твердость при наличии однородной нанокристаллической структуры с размером зерна $d = 10 \div 15$ нм, по-видимому, обусловлена высокой объемной долей металлической фазы. Аналогичные данные ранее были получены для покрытий n-TiN/Ni, n-Cr₂N/Ni [43–45] с нанокристаллическими нитридной и металлической фазой. В этих работах также предполагалось, что низкие значения $H_{\mu} = 10 \div 12$ ГПа обусловлены большой объемной долей металлической (Ni) фазы в покрытиях. В качестве

экспериментального подтверждения высокой объемной доли нанокристаллической и металлической фазы в исследованных нами покрытиях n-AlN/Cu укажем на наличие на картине микродифракции этого покрытия (рис. 4) отвечающих металлической фазе дифракционных колец.

Выполненный анализ свидетельствует о том, что покрытия типа MeN/металл с размером нанокристаллитов нитридов $d_i \sim 20 \div 30$ нм имеют нестабильные свойства сверхтвердости, так что их прочностные свойства снижаются до значений, близких к прочностным свойствам (твердости), либо в процессе длительной выдержки при комнатной температуре, либо в результате отжига при сравнительно невысоких ($T < 1000$ К) температурах. Поскольку размер зерна в таких покрытиях в действительности, как показано выше, $d \approx 0.2 \div 0.3$ мкм, при объемной доле металлической фазы 5÷10 % толщина металлической прослойки по элементарной оценке составляет 3÷6 нм. Следовательно, может легко реализоваться зернограничное проскальзывание. Природа высокой твердости ($H_{\mu} \geq 40$ ГПа) в этом случае отлична от предполагаемой для нанокompозитных покрытий типа n-MeN/a-фаза (аморфная фаза Si₃N₄, SiN_x, BN, TiB₂ и др.), для которых размер зерна, как правило, $d < 10$ нм [14–18, 24]. Именно к такого типа покрытиям, с нашей точки зрения, могут быть отнесены исследованные в нашей работе покрытия системы Ti-Si-B-N.

Действительно, как показали экспериментальные данные, в этих покрытиях обнаруживается только ГЦК-фаза с параметрами решетки $a = 0.416 \div 0.420$ нм, что ниже известного для TiN значения $a = 0.425$ нм. В соответствии с [29, 40] найденная нами фаза представляет Ti_xSi_yN. Имеющиеся в составе покрытий В, О, С, по-видимому, образуют аморфные фазы. Наличие последних обнаруживается по повышенному диффузному фону на картинах микродифракции покрытий Ti-Si-B-N. Соединения указанных элементов типа боридов, карбидов и др., очевидно, имеют высокие межатомные связи и, следовательно, высокую твердость. Отметим, в частности, что высокие значения твердости обнаружены в аморфных покрытиях Al-Si-N [46], BN, B-C-N [17] и др. Поэтому даже при толщине зернограничных аморфных прослоек $\Delta R \sim 3 \div 5$ нм в двухуровневой зерненной структуре покрытий Ti-Si-B-N с размером зерна $d \sim 0.1 \div 0.3$ мкм наблюдается твердость $H_{\mu} = 50$ ГПа. При этом с увеличением температуры синтеза до 400÷450 °С, как показано выше, твердость покрытий увеличивается. Не наблюдается также снижения H_{μ} в процессе длительной выдержки при $T \sim 300$ К. Чрезвычайно важно также, что в отличие от покрытий n-TiN/a-Si₃N₄ [17, 18] насыщение кислородом исследованных нами покрытий системы Ti-Si-B-N не приводит к снижению их твердости. Это дает основание предполагать весьма перспективным их использование в ка-

честве твердых, износо- и коррозионностойких защитных покрытий в изделиях различного назначения.

4. Заключение

Создание сверхтвердых нанокompозитных пленок и покрытий, выяснение закономерностей формирования фазово-структурных состояний и природы их уникальных прочностных свойств являются одним из важных направлений развития нанотехнологий и получения новых материалов. Прежде всего, это связано с новыми возможностями целенаправленного формирования комплекса их физических свойств (тепло- и электропроводности коэффициента трения, сопротивления коррозии и др.) изменением фазового состава, тогда как изменением структуры (достижение нанокристаллических состояний с размером зерна до 3 нм) достигаются уникальные прочностные свойства, высокая вязкость разрушения, адгезия и т. д. В таких покрытиях имеется возможность реализовать новый принцип термической стабилизации наносостояний путем термодинамически-контролируемой сегрегации вторичных фаз, не растворимых в объеме нанозерна.

Все это определяет широкие перспективы технического использования сверхтвердых нанокompозитных пленок и покрытий. Чрезвычайно интересными и важными оказываются исследования природы их высоких прочностных свойств. Это связано с тем, что при размерах зерна $d = 5\div 8$ нм в наноматериалах невозможны генерация и распространение дислокаций, а предел текучести имеет значения, близкие к теоретическому сопротивлению сдвига. Фундаментальной проблемой для таких материалов становится выяснение физических носителей деформации. Нами предполагается, что в этом случае могут реализоваться коллективные моды деформации, в частности, динамические (типа мартенситных) фазовые превращения в полях локальных напряжений [47]. Выяснение этих механизмов представляет значительный теоретический интерес для физики пластичности и составит предмет наших дальнейших исследований.

Следует подчеркнуть, что сверхтвердость исследованных покрытий Ti–Si–B–N обнаруживается при размерах субзерна $d_i = 20\div 25$ нм в двухуровневой структуре нитрида титана и наличии аморфных зернограничных фаз толщиной, согласно нашим оценкам, $5\div 8$ нм. Совместность деформации такой структурно-неоднородной композиции в покрытии предполагает реализацию деформации на различных структурных уровнях и необходимость многоуровневого подхода к анализу пластичности покрытий Ti–Si–B–N. По-видимому, покрытия типа n-MeN/металл, несмотря на аналогию их двухуровневой структуры структуре в покрытиях Ti–Si–B–N, ввиду нестабильности высокопрочного состояния менее перспективны для технического применения и структурных исследований.

Литература

1. Dorfel I., Osterle W., Urban I., Bouzy E. Microstructural characterization of binary and ternary hard coating systems for wear protection. Part I. PVD coating // Surf. and Coatings Technol. – 1999. – V. 111. – P. 199–209.
2. Kuzel R., Gerny R., Valvoda V., Lomberg M.B., Merisalo M., Kadlec S. Complex XRD microstructural studies of hard coating applied to PVD-deposition TiN films. Part II. Transition from porous to compact films and microstructural inhomogeneity of the layers // Thin Solid Films. – 1995. – V. 268. – P. 72–82.
3. Ensinger W. Low energy ion assist during deposition — an effective tool for controlling thin film microstructure // Nucl. Instr. and Methods Research. – 1997. – V. 127/128. – P. 796–808.
4. Hultman L. Thermal stability of nitride films // Vacuum. – 2000. – V. 57. – P. 1–30.
5. Adibi F., Petrov J., Hultman L., Wahlstrom U., Shimizu T. et al. Effect structure and phase transition in epitaxial metastable cubic $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ alloys grown on MgO (001) by ultra-high-vacuum magnetron sputter deposition // J. Appl. Phys. – 1987. – V. 69(9). – P. 6437–6449.
6. Hultman L., Helmersson U., Barneft S.A., Sundgren J.E., Greene J.E. Low energy ion irradiation during film growth for reducing defect densities in epitaxial TiN (100) films deposited by reactive magnetron sputtering // J. Appl. Phys. – 1987. – V. 61(2). – P. 552–555.
7. Intgre M., Greene J.E., Hakansson G., Sundgren J.E., Munz W.D. Oxidation of metastable single-phase polycrystalline $Ti_{0.5}Al_{0.5}N$ films. Kinetics and mechanisms // J. Appl. Phys. – 1990. – V. 87(1). – P. 1542–1553.
8. Hultman L., Sundgren J.E., Greene J.E., Bergstrom D.B., Petrov J. High-flux low-energy N_2^+ ion irradiation during TiN deposition by reactive magnetron sputtering: effects on microstructure and preferred orientation // J. Appl. Phys. – 1995. – V. 78(9). – P. 5395–5403.
9. Zlitorirsky V.N., Grinberg J., Rappoport L., Boxman R.L., Travitzky N.A., Goldsmith S., Weiss B.Z. Bias voltage and incidence angle effects on the structure and properties of vacuum arc deposited TiN coatings // Surf. and Coatings Technol. – 2000. – V. 133–134. – P. 114–120.
10. Kant R.A., Sartwell B.D., Sirger L.L., Vardiman R.G. Adherent TiN films produced by ion beam enhanced deposited at room temperature // Nucl. Instr. and Meth. Res. – 1985. – V. 7(8). – P. 915–919.
11. Kant A., Sartwell B.D. The influence of ion bombardment on reactions between Ti and gaseous N_2 // J. Vac. Sci. Technol. – 1990. – V. A8(2). – P. 861–867.
12. Ma L.W., Cairney J.M., Hoffman M., Munroe P.R. Deformation mechanisms operating during nanoindentation of TiN coatings on steel substrate // Surf. and Coatings Technol. – 2005. – V. 192. – P. 11–18.
13. Mayhofer P.H., Kune F., Musil J., Mitterer C. A comparative study on reactive and non-reactive unbalanced magnetron sputter deposition of TiN coatings // Thin Solid Films. – 2002. – V. 415. – P. 151–159.
14. Christiansen S., Albretch M., Strunk H.P., Veprek S. Microstructure of novel superhard nanocrystalline amorphous composites as analyzed by high resolution transmission electron microscopy // J. Vac. Sci. Technol. – 1998. – V. B1b(1). – P. 19–22.
15. Veprek S., Haussman M., Reiprich S. Superhard nanocrystalline W_2N /amorphous Si_3N_4 composite materials // J. Vac. Sci. Techn. – 1996. – V. A14(1). – P. 46–51.
16. Veprek S., Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings // Thin Solid Films. – 1995. – V. 268. – P. 64–71.
17. Veprek S. The search for novel superhard materials // J. Vac. Sci. Techn. – 1999. – V. A17(5). – P. 2401–2420.
18. Veprek S., Veprek-Hejman M.G.J., Kavrankova P., Prohazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites // Thin Solid Films. – 2005. – V. 476. – P. 1–29.
19. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings // Surface and Coatings Technology. – 2000. – V. 125. – P. 322–330.
20. Musil J., Polakova H. Hard nanocomposite Zr–Y–N coating, correlation between hardness and structure // Surf. and Coatings Technol. – 2000. – V. 127. – P. 99–106.

21. Musil J., Hruby H. Superhard nanocomposite $Ti_{1-x}Al_xN$ films prepared by magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. – 1999. – V. 365. – P. 104–109.
22. Zeman P., Cerstvy R., Mayrhofer P.H., Mitterer C., Musil J. Structure and properties of hard and superhard Zr-Cu-N nanocomposite coatings // *Mater. Sci. Engr.* – 2000. – V. A289. – P. 189–197.
23. Musil J., Zeeman P., Hruby H., Mayrhofer P.H. ZrN/Cu nanocomposite films — a novel superhard material // *Surf. and Coatings Technol.* – 1999. – V. 120–121. – P. 179–183.
24. Musil J., Hruby H., Zeeman P., Cerstvy R., Mayrhofer P.H. Hard and superhard nanocomposite Al-Cu-N films prepared by magnetron sputtering // *Surf. and Coatings Technol.* – 2001. – V. 142–144. – P. 603–609.
25. Holubar P., Jilek M., Sima M. Nanocomposite nc-TiAlSiN and nc-TiN-BN coatings: their applications on substrates made of cemented carbide and results of cutting tests // *Surf. and Coatings Technol.* – 1999. – V. 120–121. – P. 184–188.
26. Vaz F., Rebouta L., Goudeau Ph., Riviere J.P., Schaffer E., Kleer G., Bodmann M. Residual stress states in sputtered $Ti_{1-x}Si_xN_y$ films // *Thin Solid Films*. – 2002. – V. 402. – P. 195–202.
27. Jedrzejonski P., Klemberg-Sapieha J.E., Martinu L. Relationship between the mechanical properties and the microstructure of nanocomposite, TiN/SiNi₃ coatings prepared by low temperature plasma enhanced chemical vapor deposition // *Thin Solid Films*. – 2003. – V. 426. – P. 150–159.
28. Mayrhofer P.H., Kunc F., Musil J., Mitterer C. A comparative study on reactive and non-reactive unbalanced magnetron sputter deposition of TiN coatings // *Thin Solid Films*. – 2002. – V. 415. – P. 151–159.
29. Vaz F., Rebouta L., Goudeau P., Pacaud J., Garett H., Riviere J.P., Cavaleiro A., Alves E. Characterization of $Ti_{1-x}Si_xN_y$ nanocomposite films // *Surf. and Coatings Technol.* – 2000. – V. 133–134. – P. 307–313.
30. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос, 2000. – 272 с.
31. Тюменцев А.Н., Коротаев А.Д., Пинжгин Ю.П. Высокодефектные структурные состояния, поля локальных внутренних напряжений и кооперативные механизмы мезоуровня деформации и переориентации кристалла в наноструктурных металлических материалах // *Физ. мезомех.* – 2004. – Т. 7. – № 4. – С. 35–53.
32. Гончиков В.Ч., Тюменцев А.Н., Коротаев А.Д., Пинжгин Ю.П. Микроструктура микрополос переориентации в высокопрочных ниобиевых сплавах с ультрадисперсными частицами неметаллической фазы // *ФММ*. – 1987. – Т. 63. – С. 598–603.
33. Коротаев А.Д., Тюменцев А.Н., Суховаров В.Ф. Дисперсное упрочнение тугоплавких металлов. Новосибирск: Наука, 1989. – 211 с.
34. Коротаев А.Д., Овчинников С.В., Тюменцев А.Н., Пинжгин Ю.П., Гончаренко И.М., Щанин П.М. Ионное азотирование ферритно-перлитной и аустенитной сталей в газовых разрядах низкого давления // *ФизХОМ*. – 2004. – № 1. – С. 22–28.
35. Korotaev A.D., Tyumentsev A.N., Pinzhin Yu.P., Bugaev S.P., Koval N.N., Schanin P.M. Modification of the elastic-stress and phase-structure states of the TiN coatings by ion-assisted deposition // *Proc. of 5-th Congress on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows*. – Tomsk: Vodoley, 2000. – P. 418–423.
36. Тюменцев А.Н., Коротаев А.Д., Пинжгин Ю.П., Сафаров А.Ф., Гончиков В.Ч. Особенности дефектной микроструктуры в субмикрорекристаллах нитрида титана // *Изв. вузов. Физика*. – 1998. – Т. 41. – № 7. – P. 3–11.
37. Тюменцев А.Н., Дитенберг И.А., Пинжгин Ю.П., Коротаев А.Д., Валиев Р.З. Особенности микроструктуры и механизмы формирования субмикрорекристаллической структуры меди, полученной методами интенсивной пластической деформации // *ФММ*. – 2003. – Т. 96. – № 4. – С. 33–43.
38. Тюменцев А.Н., Литовченко И.Ю., Пинжгин Ю.П., Коротаев А.Д., Сурикова Н.С., Лысенко О.В., Гирсова С.Л. Новая мода мезоуровня деформации механизмами динамических фазовых превращений в полях напряжений // *Физ. мезомех.* – 2003. – Т. 6. – № 2. – С. 15–36.
39. Disserens M., Patscheider J., Levy F. Improving the properties of titanium nitride by incorporation of silicon // *Surf. and Coatings Technol.* – 1998. – V. 108–109. – P. 241–246.
40. Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Штанский Д.В., Швейко А.Н., Леванов Е.А., Лясоцкий И.В., Дьяконова Н.Б. Структура и свойства Ti-Si-N покрытий, полученных магнетронным распылением СВЧ-мишеней // *ФММ*. – 2004. – Т. 97. – № 3. – С. 96–103.
41. Shtansky D.V., Sheveiko A.N., Petrzhiik M.J., Levashov E.E., Leyland A., Yerokhin A.L., Mathews D. Hard tribological Ti-B-N, Ti-Cr-B-N, Ti-Si-B-N, Ti-Al-Si-B-N coatings // *Surf. and Coatings Technol.* – 2005. – V. 200. – Nos. 1–4. – P. 208–212.
42. Soo Hyun Kim, Jong Kuk Kim, Kwang Ko Kim. Influence of deposition conditions on the microstructure and mechanical properties of Ti-Si-N films by dc reactive magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. – 2002. – V. 420–421. – P. 360–365.
43. Musil J., Vlcek J. Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by magnetron sputtering // *Proc. of 1st Intern. Congress on Radiation Physics, High Current and Modification of Materials*. – Tomsk: Vodoley, 2000. – V. 3. – P. 393–398.
43. Musina M., Musil J., Kadlek S. Composite TiN/Ni deposited by reactive magnetron sputter ion-plating // *Surf. and Coatings Technol.* – 1998. – V. 110. – P. 168–172.
44. Musil J., Regent F. Formation of nanocrystalline NiCr-N films by reactive dc magnetron sputtering // *J. Vac. Sci. Technol.* – 1998. – V. A16(6). – P. 3301–3304.
45. Musil J., Zeman H., Kasl J. Relationship between structure and mechanical properties in hard Al-Si-Cu-N films prepared by magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. – 2002. – V. 413–4. – P. 121–130.
46. Musil J., Vlcek J. Physical and mechanical properties of hard nanocomposite films prepared by magnetron sputtering // *Proc. of 1st Intern. Congress on Radiation Physics, High Current and Modification of Materials*. – Tomsk: Vodoley, 2000. – V. 3. – P. 393–398.
47. Коротаев А.Д., Тюменцев А.Н., Пинжгин Ю.П. Высокодефектные структурные состояния, поля локальных внутренних напряжений и кооперативные механизмы мезоуровня деформации и переориентации кристалла в наноструктурных металлических материалах // *Физ. мезомех.* – 2004. – Т. 7. – № 4. – С. 35–54.