

## ЭВОЛЮЦИЯ МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ ПОКРЫТИЙ (Ti-Hf-Si)N ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

П. В. Турбин

*Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, Харьков, Украина  
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Украина*

Поступила в редакцию 28.09.2015

Проанализированы результаты термического воздействия на образцы нанокompозитного покрытия (Ti-Hf-Si)N. Выявлено снижение шероховатости покрытия в результате отжига и повышение твердости до значения 55,7 ГПа. Эволюция морфологии покрытий происходит в результате изменения структуры поверхностных слоев и процессов рекристаллизации. Изученные статистические характеристики рельефа поверхности покрытий согласуются с экспериментальными результатами.

**Ключевые слова:** вакуумно-дуговые покрытия, морфология поверхности, статистические характеристики рельефа, термическое воздействие.

## ЕВОЛЮЦІЯ МОРФОЛОГІЇ ПОВЕРХНІ ПОКРИТТІВ (Ti-Hf-Si)N ЗА УМОВ ТЕРМІЧНОГО ВПЛИВУ

П. В. Турбін

Проаналізовано результати термічного впливу на зразки нанокompозитного покриття (Ti-Hf-Si)N. Виявлено зниження шорсткості покриття в результаті відпалювання та підвищення твердості до значення 55,7 ГПа. Еволюція морфології покриттів відбувається в результаті зміни структури поверхневих шарів і процесів рекристалізації. Вивчені статистичні характеристики рельєфу поверхні покриттів узгоджуються з експериментальними результатами.

**Ключові слова:** вакуумно-дугові покриття, морфологія поверхні, статистичні характеристики рельєфу, термічний вплив.

## EVOLUTION OF SURFACE MORPHOLOGY COATINGS (Ti-Hf-Si)N ON THERMAL ACTION

P. V. Turbin

The results of the thermal effect on samples of nanocomposite coating (Ti-Hf-Si)N. Showed a reduction in the roughness of the coating as a result of annealing and hardening to a value of 55.7 GPa. Evolution coating morphology is the result of changes in the structure of the surface layers and recrystallization processes. The studies of statistical characteristics of the relief surface coatings are consistent with the experimental results.

**Keywords:** vacuum-arc coating, surface morphology, the statistical characteristics of topography, thermal effects.

### ВВЕДЕНИЕ

Повышение эффективности износостойких покрытий на основе нитридов переходных металлов возможно созданием наноструктурированных композиций. Вследствие значительного увеличения объемной доли границ раздела такие покрытия проявляют уникальное сочетание свойств: высокую твердость, износостойкость, термостойкость и, одновременно, сравнительно низкий коэффициент трения.

Нанокompозитные покрытия на основе нитридов переходных металлов в ряде композиций по физико-механическим показателям

существенно превосходят покрытия на основе нитрида титана. Наиболее эффективным направлением совершенствования покрытий на основе нитридов переходных металлов является изменение их структуры и физико-механических свойств, путем введения легирующих элементов Si, В, Al, Y и др., а также формирование многослойных наноструктурных покрытий, позволяющих учитывать сложные физико-химические процессы, происходящие в системе «покрытие — основа».

Температурное воздействие на сформированные покрытия инициирует диффузионные

процессы массопереноса элементов в слоях покрытия, из подложки в покрытие и, наоборот, что может приводить к образованию нитридов металлов и дисперсных фаз внедрения.

Ионно-плазменные потоки инициируют формирование поверхностных напряжений, активацию диффузии, изменение дислокационной структуры, фазового состояния. Развитие этих процессов приводит к модификациям рельефа поверхности. Необходимо учитывать интегральный результат взаимодействия указанных процессов формирующегося рельефа с процессами распыления, ионно-стимулированной сегрегации, десорбции и т. п. Покрытия, полученные методом вакуумно-дугового осаждения, характеризуются сложным рельефом поверхности. В связи с этим большой интерес представляет изучение влияния температуры на изменение морфологии поверхности многокомпонентных ионно-плазменных покрытий, в частности на основе системы (Ti-Hf-Si)N [1, 5].

Атомно-силовая микроскопия позволяет оценить статистические характеристики рельефа и степень шероховатости поверхности экспериментально.

Целью работы является изучение зависимости морфологии поверхности ионно-плазменных покрытий на основе (Ti-Hf-Si)N от температуры отжига в среде аргона с применением атомно-силовой микроскопии и статистического анализа топографии поверхности.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия системы (Ti-Hf-Si)N толщиной 1,2 мкм формировались вакуумно-дуговым методом на полированные поверхности стальных образцов (сталь 45) диаметром 5,0 мм и толщиной 2,0 мм путем распыления цельнолитого катода Ti + Hf + Si. Высокочастотный потенциал смещения подавался на подложку от ВЧ генератора, генерировавшего импульсы затухающих колебаний с частотой <math><1\text{ МГц}</math>, длительностью каждого импульса ~60 миллисекунд, с частотой повторений ~10 КГц. Давление азота при нанесении составляло  $P_N = 0,7\text{ Па}$ . Подаваемый потенциал смещения составлял  $U_{\text{см}} = -200\text{ В}$ .

Полученные образцы покрытия отжигались в вакуумной печи при температурах 500 °C, 800 °C и 1000 °C [2]. Анализ топографии поверхности покрытия осуществлялся на воздухе с помощью атомно-силового микроскопа производства компании NT-MDT. Применялись Si-кантилеверы марки NSG10/W2C, с твердым токопроводящим покрытием W<sub>2</sub>C толщиной 30 нм.

Исследование механических характеристик покрытий на основе (Ti-Hf-Si)N проведено методом наноиндентирования с использованием прибора Nanoindenter G200 (MES Systems, USA) с применением трехгранной алмазной пирамидки Берковича с радиусом закругления при вершине около 20 нм.

Высокоточное определение размеров деталей поверхности покрытия на субмикронном уровне важно для современных технологий при определении размера зерен, шероховатости поверхности и т. д. Все перечисленные задачи требуют точности на нанометровом уровне.

В работе применяются статистические методы анализа поверхности сформированных покрытий и отожженных образцов, что позволяет детализировать структуру поверхности и уточнить физико-механические характеристики покрытий. Статистические характеристики получены в результате атомно-силовой микроскопии образцов покрытия.

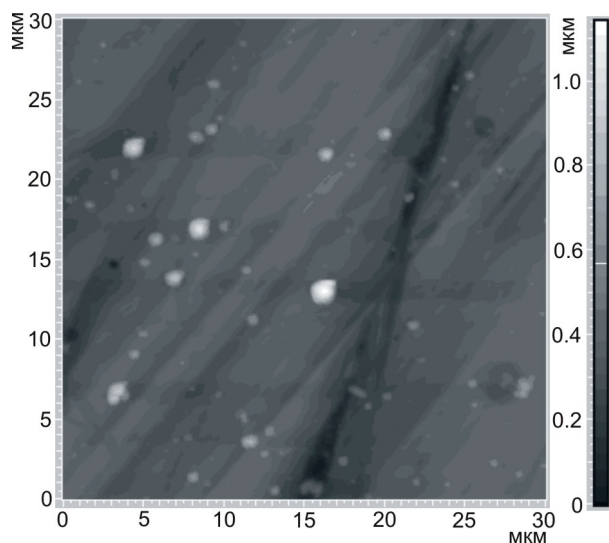
## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1 приведены АСМ изображения исходной поверхности с покрытиями (Ti-Hf-Si)N, на которых проявляется наличие межзеренных границ и наноструктурированного рельефа. Наблюдается чередование темных и светлых выступов, конусов, что свидетельствует об изменении высоты поверхностного рельефа.

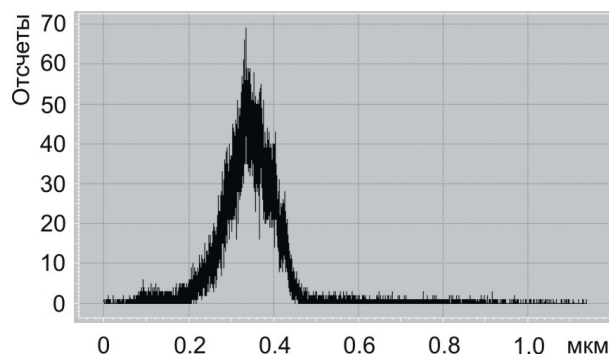
Более детальную информацию о рельефе поверхности покрытия предоставляет анализ профилей АСМ изображения и статистический анализ распределения высот, приведенные на рис. 1б. Статистический анализ показал, что средняя высота выступов составляет 90 нм. Латеральные размеры выступов у основания составляют ~200 нм,

а ширина выступа на половине высоты – приблизительно 70 нм (см. рис. 1б).

Исходное покрытие (Ti-Hf-Si)N характеризуется одномодовой гистограммой распределения высот рельефа, описываемого функцией  $Z(X, Y)$ . Максимальное количественное значение рельефного уровня наблюдается в окрестности 300 нм. Одномодовость распределения указывает на существенную равномерность субструктурных образований.



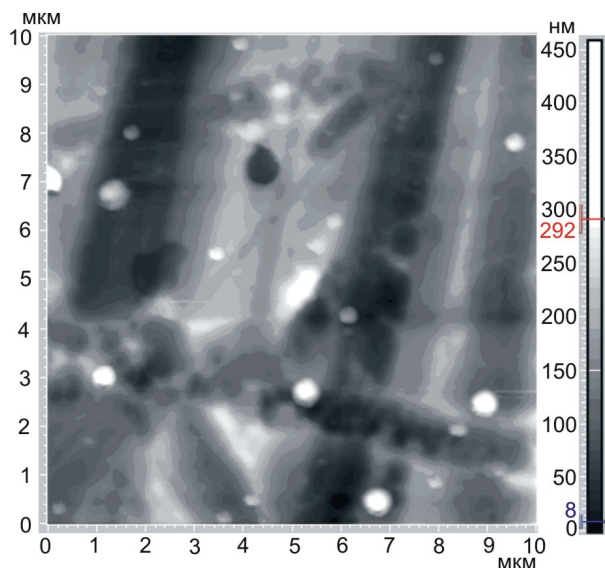
а



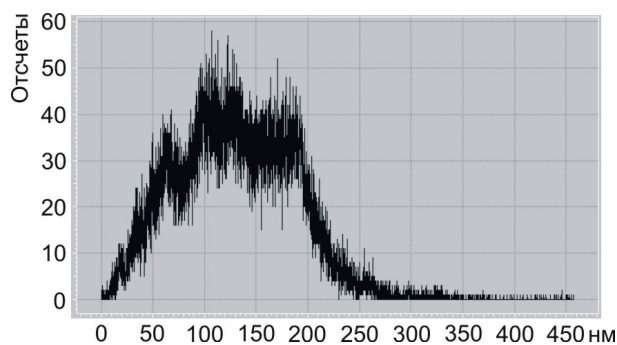
б

Рис. 1. АСМ изображение поверхности наноструктурированного покрытия (Ti-Hf-Si)N с размером поля  $30 \times 30$  мкм: а — 2D изображение поверхности покрытия; б — гистограмма распределения рельефа  $Z(X, Y)$  на участке подложка — поверхность покрытия

На рис. 2–4 приведены 2D АСМ изображения поверхности и гистограммы изображения рельефа поверхности покрытий на основе (Ti-Hf-Si)N, полученные при температурах отжига 500 °С, 800 °С и 1000 °С.



а



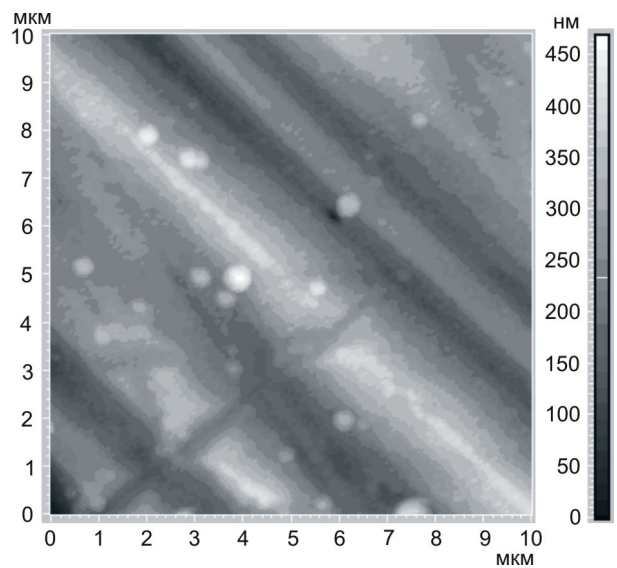
б

Рис. 2. АСМ изображение поверхности наноструктурированного покрытия (Ti-Hf-Si)N после отжига при температуре 500 °С (размер поля  $10 \times 10$  мкм): а — 2D изображение поверхности покрытия; б — гистограмма распределения рельефа  $Z(X, Y)$  на участке подложка — поверхность покрытия

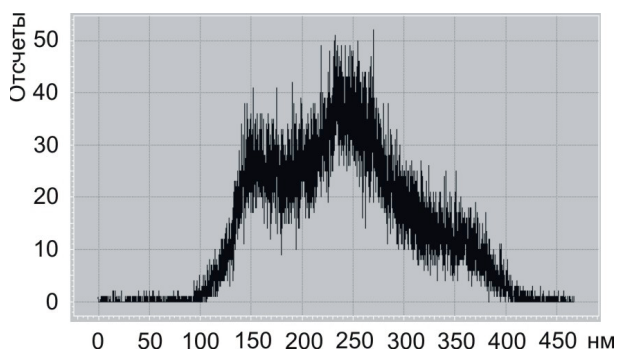
В отличие от исходного покрытия гистограмма изображения поверхности отожженного покрытия при температуре 500 °С характеризуется многомодовостью. Наблюдаются характерные пики распределения высот в окрестностях значений 70, 100, 130 и 170 нм. Это свидетельствует о своеобразном неравномерном характере структуры образовавшейся после отжига поверхности. Диапазон гистограммы изображения составляет около 250 нм.

Аналогичная ситуация наблюдается и в случае отжига покрытия при температуре 800 °С. Однако количество мод гистограммы изображения сокращается до трех в окрестностях 150, 250 и 350 нм. Таким образом, наблюдается тенденция к более равномерному

распределению элементов структуры поверхности. Диапазон гистограммы возрастает до 300 нм.



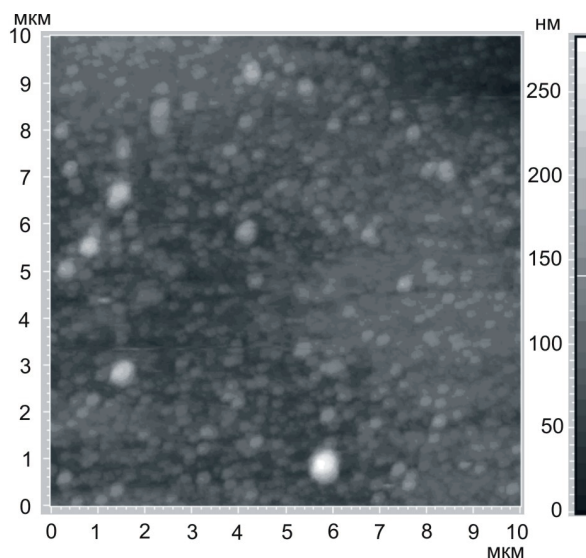
*a*



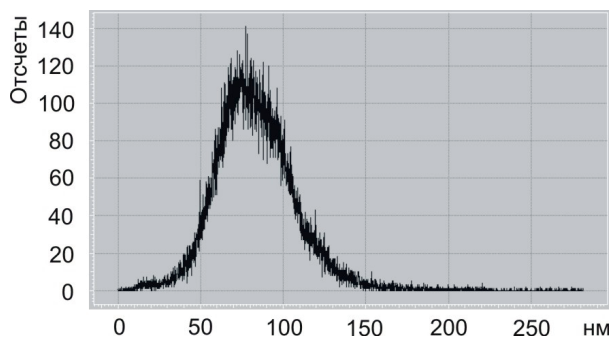
*б*

Рис. 3. АСМ изображение поверхности наноструктурированного покрытия (Ti-Hf-Si)N после отжига при температуре 800 °С (размер поля 10 × 10 мкм): *a* — 2D изображение поверхности покрытия; *б* — гистограмма распределения рельефа  $Z(X, Y)$  на участке подложка — поверхность покрытия

Гистограмма изображения поверхности покрытия (Ti-Hf-Si)N после отжига при температуре 1000 °С по характеру близка гистограмме изображения поверхности исходного покрытия. Гистограмма одно-модовая с небольшой несимметричностью, близка к гауссовскому распределению. Данная гистограмма указывает на равномерность распределения субструктурных элементов покрытия. Такая структура поверхности характеризуется сниженной степенью шероховатости.



*a*



*б*

Рис. 4. АСМ изображение поверхности наноструктурированного покрытия (Ti-Hf-Si)N после отжига при температуре 1000 °С (размер поля 10 × 10 мкм): *a* — 2D изображение поверхности покрытия; *б* — гистограмма распределения рельефа  $Z(X, Y)$  на участке подложка — поверхность покрытия

Из анализа статистических характеристик распределения значений рельефа поверхности  $Z(X, Y)$  следует, что температурное воздействие существенно меняет морфологию поверхности покрытий системы (Ti-Hf-Si)N. Средняя шероховатость исходного покрытия составляет 50 нм, для отожженных образцов покрытия при температурах 500 °С, 800 °С и 1000 °С средняя шероховатость составляет соответственно 46, 55 и 19 нм. Таким образом отжиг при температуре 1000 °С снижает коэффициент трения, что способствует применению данного покрытия в качестве защитного для пар трения деталей машин.

Коэффициент эксцесса  $\gamma_2$  распределения  $Z(X, Y)$  для исходного покрытия составляет 14,4. Для образцов покрытий после отжига

при температурах 500 °С, 800 °С и 1000 °С коэффициент эксцесса распределения  $Z(X, Y)$  соответственно принимает следующие значения: 0,2; -0,46 и 4,93. Значения  $\gamma_2$  существенно различаются. Коэффициент эксцесса определяет меру остроты распределения случайной величины.

В данном случае большие значения  $\gamma_2$  указывают на острый пик распределения, т. е. рельеф поверхности характеризуется сосредоточением структурных элементов вблизи среднего значения. Образцам покрытия, отожженным при температурах 500 °С и 800 °С свойственен значительный разброс структурных элементов относительно среднего значения. Заметим, что энтропия всех поверхностей отличается незначительно и составляет 11,4; 11,2; 11,5 и 10,04 соответственно для исходного покрытия и отожженных образцов при температурах 500 °С, 800 °С и 1000 °С.

На рис. 5 приведено 3D изображение поверхности исходного покрытия (Ti-Hf-Si)N и поверхности покрытия после отжига при температурах 800 °С и 1000 °С. Визуально поверхность покрытия после отжига при температуре 800 °С характеризуется большим количеством аномальных выбросов по сравнению с изображенными поверхностями на рис. 5а и 5в. Это согласуется с результатами статистического анализа гистограмм рельефа  $Z(X, Y)$ .

На рис. 6 приведен график максимального значения рельефа  $Z(X, Y)$  поверхности покрытий (Ti-Hf-Si)N (ломаная линия А) и среднего значения рельефа  $Z(X, Y)$  (ломаная линия Б) для образцов исходного покрытия и для образцов покрытия, отожженных при температурах 500 °С, 800 °С и 1000 °С. Из графика следует, что термическое воздействие на образцы покрытий (Ti-Hf-Si)N приводит к снижению уровня аномальных выступов, т. е. сглаживает поверхность покрытия. Это приводит к снижению шероховатости поверхности покрытий и соответственно к снижению коэффициента трения.

Твердость исходных покрытий варьируется в интервале 38–48 ГПа. Термическое воздействие на образцы покрытия (Ti-Hf-Si)N способствует повышению твердости до 54,2–55,7 ГПа, как и в случае

нанокompозитных покрытий системы (Zr-Ti-Si)N [6]. Рентгеноструктурные исследования выявили формирование двухфазной системы: твердый раствор замещения (Ti, Hf)N и спектр пиков второй фазы  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Коэффициент трения покрытий (Ti-Hf-Si)N в зависимости от структурно-фазового состояния при испытаниях по схеме «диск с покрытием — шарик  $\text{Al}_2\text{O}_3$ » на воздухе на 20 % ниже коэффициента трения для покрытий на основе твердого раствора (Ti, Hf)N.

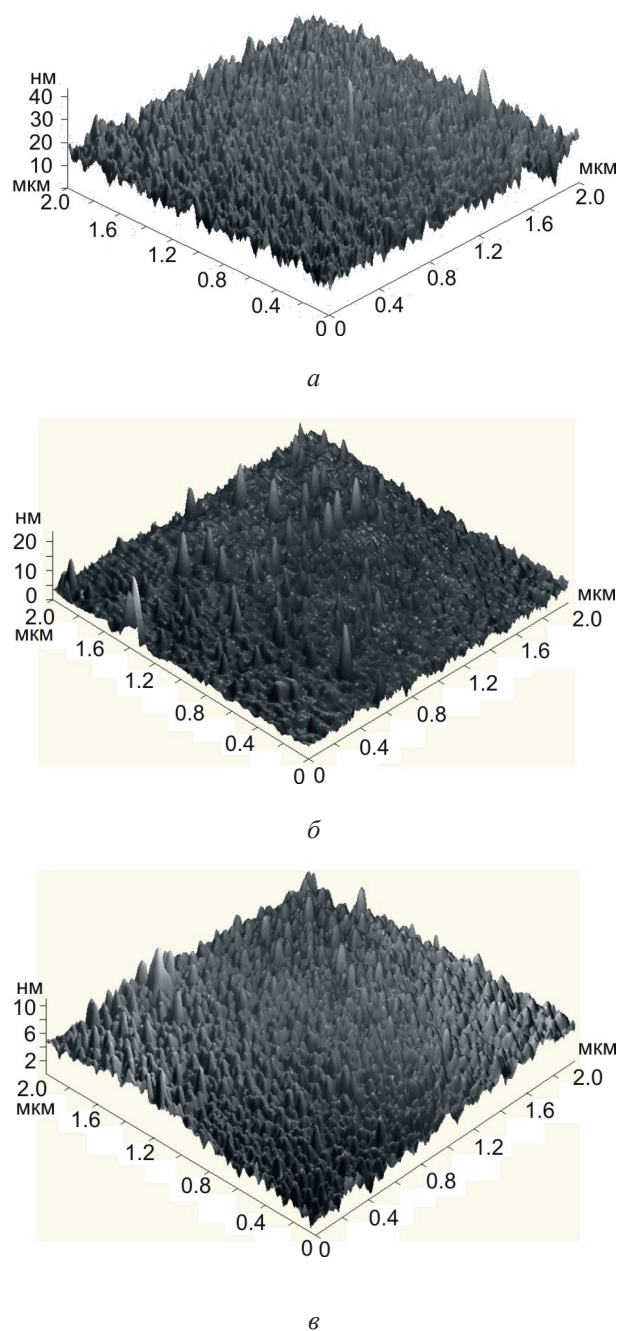


Рис. 5. 3D АСМ изображение поверхности нанокompозиционного покрытия (Ti-Hf-Si)N: а — исходный; б — отжиг 800 °С; в — отжиг 1000 °С

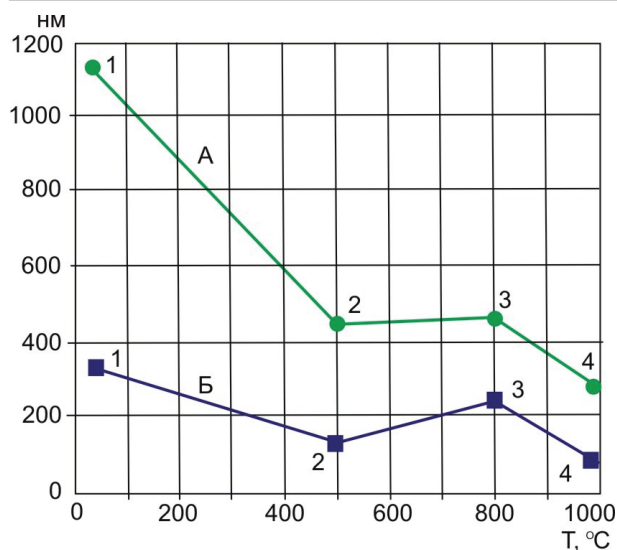


Рис. 6. Значения максимума рельефа  $Z(X, Y)$  поверхности покрытий (Ti-Hf-Si)N (ломаная линия А) и среднего значения рельефа  $Z(X, Y)$  (ломаная линия Б), определенных для исходного образца покрытий (точка 1) и отожженных образцов покрытия при температурах 500 °C (точка 2), 800 °C (точка 3) и 1000 °C (точка 4)

Увеличение размеров, количества конусов и их образование на поверхности покрытий, по мнению авторов [2], являются следствием процессов, порожденных ионно-индуцированными напряжениями и связаны с перемещением атомов в поверхностном слое.

В работах, посвященных исследованию результатов энергетического воздействия на поверхность конденсированных сред, а именно температуры [3, 4], показано возникновение дефектно-деформационной неустойчивости. Это обуславливает реализацию критических условий для проявления синергетического эффекта, приводящего, в том числе, к развитию поверхностных структур рельефа. В нашем случае влияние температуры на эволюцию формирования рельефа поверхности, характеризуется процессами изменения структурного состояния поверхности, что приводит к модификации рельефа в виде системы наноструктурированных выступов.

## ВЫВОДЫ

Температурное воздействие на покрытие системы (Ti-Hf-Si)N существенно изменяет морфологию поверхности. Отжиг при температуре 1000 °C снижает степень шероховатости сформированного покрытия. Способствует

повышению твердости покрытия и снижению значения коэффициента трения.

Статистические характеристики гистограмм распределения рельефа поверхности  $Z(X, Y)$  свидетельствуют о модификации морфологии поверхности в результате термического воздействия на уровне структурных элементов поверхности покрытия.

Автор выражает благодарность профессору В. М. Бересневу (Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина) за обсуждение результатов и ценные замечания.

Работа выполнена в рамках государственных бюджетных тем № 0115U003165 и № 0115U003166, финансируемых Министерством образования и науки Украины.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Погребняк А. Д., Шпак А. П., Азаренков Н. А., Береснев В. М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий // УФН. — 2009. — Т. 179, № 1. — С. 35–64.
2. Beresnev V. M., Klimenko S. A., Toryanik I. N., Pogrebnyak A. D., Sobol' O. V., Turbin P. V., Grankin S. S. Superhard coatings of the (Zr-Ti-Si)N and (Ti-Hf-Si)N systems produced by vacuum-arc deposition from a separated flow // Journal of Superhard Materials. — 2014. — Vol. 36, No. 1. — P. 29–34.
3. Зельцер И. А., Карабанов А. С., Моос Е. Н. Образование диссипативных структур в кристаллах при термо- и электропереносе // ФТТ. — 2005. — Т. 47, вып. 11. — С. 1921–1926.
4. Емельянов В. И., Рухляда Н. Я. Дефектно-индуцированная неустойчивость и образование поверхностных структур с двумя масштабами при обработке поверхности плазмой // Наукоемкие технологии. — 2009. — Т. 10, № 6. — С. 3–13.
5. Погребняк А. Д., Шпак А. П., Береснев В. М., Кирик Г. В., Колесников Д. А., Комаров Ф. Ф., Конарский П., Махмудов Н. А., Каверин М. В., Грудницкий В. В. Стехиометрия, фазовый состав и свойства сверхтвердых наноструктурных пленок Ti-Hf-Si-N, полученных с помощью вакуумно-дугового источника в высокочастотном разряде // ПЖТФ. — 2011. — Т. 37, № 13. — С. 90–97.

6. Береснев В. М., Соболев О. В., Погребняк А. Д., Турбин П. В., Литовченко С. В. Термическая стойкость фазового состава, структуры и напряженного состояния ионно-плазменных конденсатов системы Zr-Ti-Si-N // ЖТФ. — 2010. — Т. 80, вып. 6. — С. 117–120.
4. Emel'yanov V. I., Ruhlyada N. Ya. Defektno-inducirovannaya neustojchivost' i obrazovanie poverhnostnyh struktur s dvumya masshtabami pri obrabotke poverhnosti plazmoj // Naukoemkie tehnologii. — 2009. — Vol. 10, No. 6. — P. 3–13.

## LITERATURA

1. Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Azarenkov N. A., Beresnev V. M. Struktura i svojstva tverdyh i sverhtverdyh nanokompozitnyh pokrytij // UFN. — 2009. — Vol. 179, No. 1. — P. 35–64.
2. Beresnev V. M., Klimenko S. A., Toryanik I. N., Pogrebnyak A. D., Sobol' O. V., Turbin P. V., Grankin S. S. Superhard coatings of the (Zr-Ti-Si)N and (Ti-Hf-Si)N systems produced by vacuum-arc deposition from a separated flow // Journal of Superhard Materials. — 2014. — Vol. 36, No. 1. — P. 29–34.
3. Zel'cer I. A., Karabanov A. S., Moos E. N. Obrazovanie dissipativnyh struktur v kristallah pri termo- i `elektroperenose // FTT. — 2005. — Vol. 47, vyp. 11. — P. 1921–1926.
5. Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Beresnev V. M., Kirik G. V., Kolesnikov D. A., Komarov F. F., Konarskij P., Mahmudov N. A., Kaverin M. V., Grudnickij V. V. Stehiometriya, fazovyy sostav i svojstva sverhtverdyh nanostrukturnykh plenok Ti-Hf-Si-N, poluchennyh s pomo-sh'yu vakuumno-dugovogo istochnika v vysokochastotnom razryade // PZhTF. — 2011. — Vol. 37, No. 13. — P. 90–97.
6. Beresnev V. M., Sobol' O. V., Pogrebnyak A. D., Turbin P. V., Litovchenko S. V. Termicheskaya stojkost' fazovogo sostava, struktury i napryazhennogo sostoyaniya ionno-plazmennyh kondensatov sistemy Zr-Ti-Si-N // ZhTF. — 2010. — Vol. 80, vyp. 6. — P. 117–120.