

УДК 549.2: 539.1

**В. А. Белоус, А. С. Куприн** (г. Харьков)

**С. Н. Дуб** (г. Киев)

**В. Д. Овчаренко, Г. Н. Толмачева,**

**Е. Н. Решетняк** (г. Харьков)

**И. И. Тимофеева, П. М. Литвин** (г. Киев)

### **Структура и механические свойства защитных покрытий Ti–Al–Si–N, осажденных из сепарированной плазмы вакуумной дуги**

*Защитные покрытия системы Ti–Al–Si–N осаждали вакуумно-дуговым методом при распылении катода состава 78Ti–16Al–6Si\* в азоте. Фазовый состав и субструктура покрытий системы Ti–Al–Si–N были изучены методом рентгеноструктурного анализа, топография покрытий – методом атомно-силовой микроскопии, химический состав определяли рентгенофлуоресцентным методом, твердость и модуль упругости покрытий – методом наноиндентирования. Установлено, что в системе Ti–Al–Si–N при росте давления азота в камере осаждения происходит переход от нанокристаллических (до 0,04 Па) к нанокомпозитным (0,04–0,66 Па) и рентгеноаморфным (0,66–1,1 Па) покрытиям, а при давлении 2,7 Па количество кристаллической фазы опять резко возрастает. Оптимальные механические свойства и максимальную термостабильность имеют покрытия с нанокристаллической структурой и нанокомпозитные с низким содержанием аморфной фазы, твердость которых достигает 47 ГПа.*

**Ключевые слова:** тонкие покрытия Ti–Al–Si–N, нанокомпозиты, вакуумная дуга, наноиндентирование.

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Для увеличения ресурса работы металлорежущего инструмента широко применяются твердые нанокристаллические покрытия на основе нитридов Ti, Cr, Zr, получаемые методами плазменного осаждения [1]. С увеличением скорости резания и в более жестких температурных условиях применяют покрытия на основе Ti–Al–N, которые характеризуются высокой твердостью, термостабильностью, окислительной стойкостью и низким коэффициентом трения [2]. Этими уникальными свойствами покрытия обязаны наноразмерной структуре, которая сильно зависит от элементного состава покрытий, размеров кристаллитов и строения зернограничной фазы. Служебные характеристики пленок во многом определяются размерами кристаллитов, с уменьшением которых растет твердость и прочность покрытий [3]. Уменьшению размеров зерен пленок способствует введение в их состав добавок элементов Si, Y, B [4], которые также увеличивают термостабильность покрытий. Известно, что многокомпонентные пленки, полученные ионно-плазменными методами, при повышенных температурах (800–1000 °С) могут

---

\* Здесь и далее состав приведен в % (по массе).

претерпевать фазовые превращения, приводящие к снижению твердости. Например, при отжиге твердого раствора (Ti, Al)N при температуре 900–950 °С образуется гексагональная фаза AlN, что приводит к снижению его твердости [5]. Дополнительное легирование тройной системы Ti–Al–N кремнием повышает температурный порог образования фаз, которые разупрочняют пленку [6]. Из литературных источников известно, что основное внимание уделяется исследованию влияния концентраций алюминия и кремния на структуру и свойства пленок Ti–Al–Si–N, получаемых магнетронным и вакуумно-дуговым методами. При этом формирование пленок Ti–Al–Si–N проводили, как правило, в узком (0,2–2,0 Па) диапазоне давлений азота или аргон-азотной смеси [7–9].

Целью данной работы было исследование структуры, механических свойств и термической стабильности Ti–Al–Si–N-покрытий, синтезируемых из плазмы вакуумной дуги в широком ( $6,7 \cdot 10^{-4}$ –2,7 Па) диапазоне давлений реакционного газа. Для снижения влияния капель и макрочастиц на структуру и свойства покрытий осаждение проводили из сепарированной плазмы вакуумно-дугового разряда.

#### МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия Ti–Al–Si–N получали ионно-плазменным методом на установке типа “Булат” с применением системы формирования радиальных потоков (СФРП) [10]. С помощью магнитных соленоидов (фокусирующих анодов) в центральной части вакуумной камеры создавали конфигурацию магнитных силовых линий пробочной или остроугольной геометрии. Поток металлической плазмы, создаваемой вакуумно-дуговым источником, расположенным на оси соленоида, двигался в аксиальном магнитном поле. На выходе из анода заряженная составляющая этого потока, распространяясь вдоль магнитных силовых линий, осаждалась на поверхность образцов, закрепленных на подложкодержателе. Капли и макрочастицы, двигаясь прямолинейно, не попадали на подложку, так как она располагалась вне прямой видимости поверхности катода, а именно в промежутке между соленоидами на расстоянии  $R = 175$  мм от оси системы. Таким образом, на образцах из стали марки X18H10T размером  $20 \times 10 \times 1,5$  мм, закрепленных на подложкодержателе вдоль зазора между анодами длиной 240 мм, формировались покрытия из фильтрованной металлической плазмы. Так как осаждение проводили из одного источника, свойства покрытий на образцах, расположенных вдоль подложкодержателя, отличались, и поэтому все значения приведены для покрытий, сформированных на расстоянии 200 мм от среза анода вакуумно-дугового источника.

Использовали катод из сплава 78Ti–16Al–6Si. Ток дуги поддерживали на уровне 100 А. К подложке прикладывали отрицательный потенциал величиной от 50 до 250 В. Перед осаждением покрытий давление в камере понижали до  $7 \cdot 10^{-4}$  Па. В качестве реакционного газа использовали азот, давление которого изменялось в пределах от 0,009 до 2,7 Па. Скорость осаждения пленок определяли по толщине покрытий, измеренной методом “теневого ножа” на микроскопе МИИ-4. Элементный состав покрытий определяли рентгенофлуоресцентным методом на приборе “Спрут”, НТУ “ХПИ” (Харьков, Украина). Качество поверхности пленок оценивали по изображениям, полученным на сканирующем электронном микроскопе JSM-7001F (“Jeol”, Япония). Измерение рельефа поверхности пленок проводили на сканирующем атомно-силовом микроскопе (АСМ) NanoScope IIIa серии Dimension 3000™ в режиме периодического контакта с применением кремниевых зондов с номинальным

радиусом острия 10 нм (NSC35, Micromasch), площадь сканирования была равной  $3 \times 3$  мкм<sup>2</sup>. Фазовый состав и субструктура покрытий системы Ti–Al–Si–N были изучены методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3 в фильтрованном излучении медного анода. Съемку дифрактограмм для фазового анализа проводили по схеме  $\theta$ - $2\theta$  сканирования с фокусировкой по Бреггу-Брентано в интервале углов от 20° до 140°. Обработку дифрактограмм производили при помощи компьютерной программы New\_Profile. По положению дифракционных линий, идентифицированных как линии нитрида с кубической структурой типа NaCl, определяли период кристаллической решетки  $a$  в направлении нормали к поверхности пленки. По уширению линий (111) или (220) из соотношения Селякова-Шеррера определяли размер  $L$  областей когерентного рассеяния (ОКР) пленок. Нанотвердость и модуль Юнга измеряли на приборе Nano Indenter G200 (“Agilent Technologies”, США) алмазным индентором Берковича с радиусом затупления в вершине ~ 230 нм. Прибор оснащен приставкой для непрерывного контроля жесткости контакта, что позволяет получать зависимость твердости и модуля упругости от глубины проникновения индентора [11]. Для исследования термической стабильности покрытий проводили их отжиг в течение 3 ч в вакууме ( $1,3 \cdot 10^{-3}$  Па) при температурах от 200 до 1200 °С.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

### Скорость осаждения покрытий

Одной из характеристик процесса нанесения покрытий является скорость роста пленки в зависимости от параметров процесса. При постоянном токе дугового разряда с увеличением давления газа, напускаемого в камеру, скорость осаждения изменяется. При данной конфигурации магнитных полей и геометрии размещения подложкодержателя рост давления на четыре порядка приводит к изменению скорости осаждения менее чем в два раза (рис. 1). В высоком вакууме скорость осаждения определяется плазмооптическими свойствами данной системы, которые отвечают за плотность потока плазмы, падающего на подложку. С ростом давления азота в камере скорость формирования покрытий возрастает из-за рассеяния приосевого плазменного потока

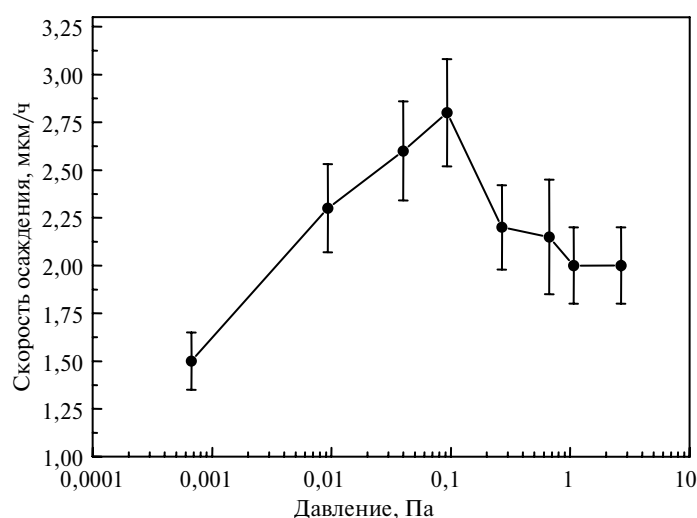


Рис. 1. Скорость осаждения покрытий Ti–Al–Si–N в зависимости от давления азота в камере осаждения.

на газовой мишени, достигая значения 2,8 мкм/ч при давлении азота ~ 0,1 Па, когда длина свободного пробега ионов титана становится сравнимой с поперечными размерами системы (175 мм). В результате взаимодействия плазменного потока с газовой мишенью (молекулы азота) происходит перезарядка ионов металла, изменяются их энергия, концентрация и пространственное распределение. Плотность плазмы с увеличением давления растет, а температура электронов снижается. Одновременно происходит ионизация молекул азота, их нагрев и возбуждение по колебательным и вращательным степеням свободы [12]. Дальнейший рост давления приводит к снижению скорости осаждения, так как металлическая плазма рассеивается на более близких расстояниях от катода.

Толщина покрытия может уменьшаться в процессе осаждения из-за его распыления падающим потоком ионов, энергия которых зависит от их заряда и величины отрицательного потенциала, прикладываемого к подложке и может достигать нескольких сотен электронвольт. В наших условиях скорость осаждения практически не зависела от потенциала, что свидетельствует о незначительном распылении, т. е. о формировании трудно распыляемых покрытий.

### Химический состав покрытий

Как следует из рис. 2, концентрация элементов в покрытиях, полученных в данной системе фильтрации плазмы вакуумно-дугового разряда с использованием многокомпонентных катодов, может отличаться от элементного состава катода. При использовании катодов состава 78Ti–16Al–6Si были получены покрытия, в которых концентрация элементов при изменении давления азота варьировалась в следующих пределах: (62–80)Ti, (16–35)Al, (0,3–6,0)Si.

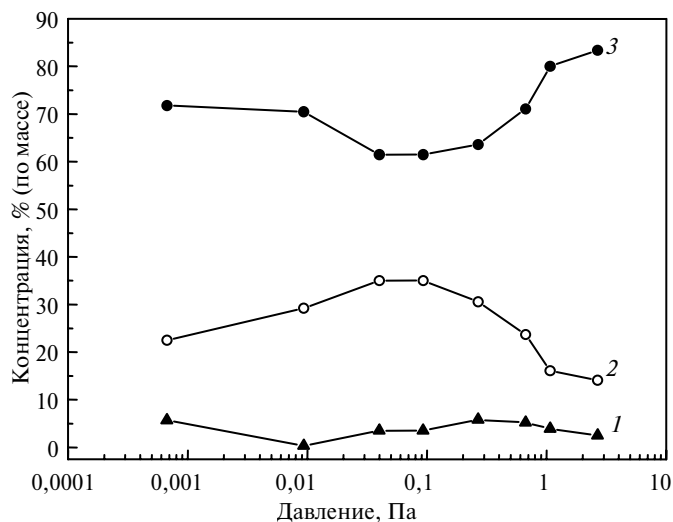


Рис. 2. Зависимость концентрации элементов в покрытиях Ti–Al–Si–N от давления азота: кремния (1), алюминия (2), титана (3).

С повышением давления азота в камере до 0,1 Па относительная концентрация алюминия в покрытиях растет, так как более легкий элемент легче транспортируется плазмооптической системой и эффективней рассеивается на газовой мишени по направлению к подложке. Но с дальнейшим увеличением плотности газовой мишени рассеяние происходит на более близких

расстояниях к катоду и относительная концентрация алюминия в покрытии снижается. Концентрация кремния в покрытиях изменяется незначительно и не превышает его содержания в катод. Зависимость концентрации элементов в покрытиях от давления, полученная рентгенофлуоресцентным методом, совпадает с данными, полученными с помощью рентгеновского микроанализатора электронного микроскопа. Концентрация азота в покрытиях, измеренная с помощью микроанализатора, находится в пределах 17–20 % (по массе) (35–40 % (ат.)) и незначительно зависит от давления в диапазоне от  $9 \cdot 10^{-3}$  до 1 Па.

### Морфология поверхности

Методом сканирующей электронной микроскопии оценивали качество фильтрации плазмы от макрочастиц и влияние вакуумного отжига на образование трещин или дефектов на поверхности пленок. На поверхности покрытий видны единичные микрокапли, а также дефекты полировки подложки, рельеф которой повторяет покрытие (рис. 3). После вакуумного отжига покрытия в течение 3 ч при температуре 1200 °С отсутствуют трещины и дефекты, связанные с деградацией покрытия.

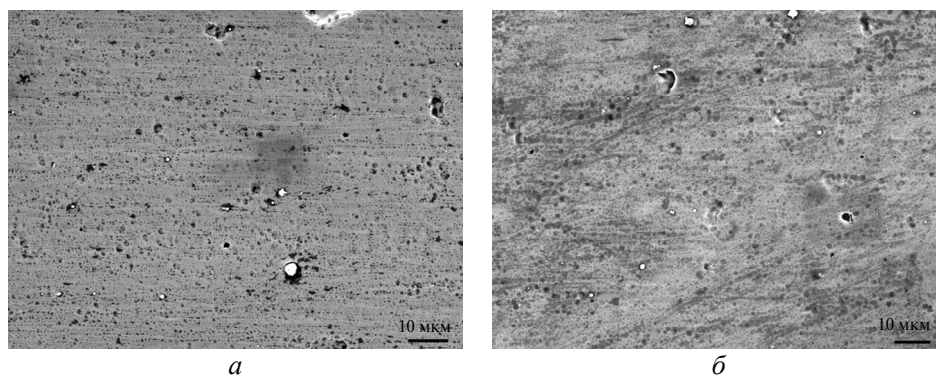


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности покрытий Ti–Al–Si–N, полученных при давлении азота 0,04 Па до (а) и после (б) отжига в вакууме при 1200 °С в течение 3 ч.

Более детально о морфологии поверхности можно судить по результатам атомно-силовой микроскопии. На рис. 4 приведены изображения поверхности покрытий, полученных при давлении азота 0,7 и 1,0 Па до и после вакуумного отжига при температуре 1000 °С в течение 3 ч. Из данных атомно-силовой микроскопии следует, что высота неровностей на поверхности покрытия не превышает 100 нм. Неровности и микрократеры образуются вследствие интенсивной ионной бомбардировки поверхности растущего покрытия. Топография поверхности покрытий зависит от давления рабочего газа. Даже незначительное увеличение давления азота при осаждении покрытий в условиях эффективного рассеяния металлической плазмы на газовой мишени при давлении выше 0,1 Па приводит к существенному изменению топографии поверхности, которая изменяется от более гладкой до зернистой с плотноупакованными кристаллитами. Вакуумный отжиг вызывает укрупнение микрократеров, но не оказывает деструктивного воздействия на пленки и не увеличивает их шероховатость.

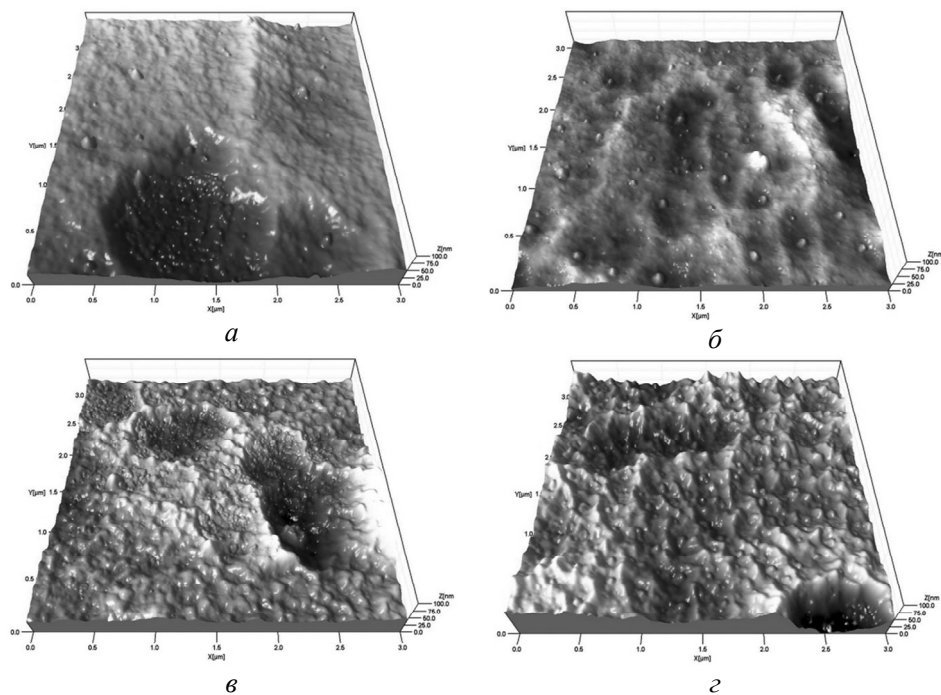


Рис. 4. Атомно-силовые изображения поверхности покрытий Ti–Al–Si–N, осажденных при давлении азота 0,7 (а) и 1,0 (б); в и г – то же после отжига в вакууме при температуре 1000 °С.

### Рентгеноструктурный анализ

Участки дифрактограмм образцов, полученных при разных значениях давления азота в вакуумной камере, в исходном состоянии и после отжига приведены на рис. 5. На всех дифрактограммах, помимо линий подложки, выявляются линии единственной кристаллической фазы – нитрида титана с ГЦК-структурой (структурный тип NaCl). Видно, что количество выявляемых линий этой фазы, их интенсивность, положение и ширина сильно зависят от давления. Это свидетельствует о существенных отличиях в структуре пленок: количестве кристаллической фазы, размере кристаллитов, параметре решетки и текстуре. При сравнении дифрактограмм, полученных до и после отжига образцов, установлено, что пленки обладают достаточно хорошей термической стабильностью – кардинальных изменений на дифрактограммах не наблюдали и новые фазы не выявлены, однако зафиксированы небольшие угловые смещения дифракционных линий, изменение их полуширины и интенсивности. По результатам обработки дифрактограмм построены зависимости среднего размера ОКР и периода кристаллической решетки нитрида в пленках от давления азота до и после отжига (рис. 6 и 7). Полученные значения периода кристаллической решетки нитрида находятся в интервале от 0,420 до 0,427 нм и отклоняются от величины 0,4243 нм, характерной для массивного TiN стехиометрического состава, как в большую, так и в меньшую сторону. Следует отметить, что для фазы внедрения TiN характерна широкая область гомогенности, однако при отклонении от стехиометрического содержания азота как в меньшую, так и в большую сторону, наблюдается уменьшение периода решетки до 0,4225 нм. Кроме того, на значение периода решетки, рассчитанного по  $\theta$ – $2\theta$  дифрактограммам, существенное влияние оказывает наличие остаточных напряжений. Известно, что в пленках

TiN, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы при потенциале смещения 75–100 В, формируются крайне высокие (до 10 ГПа) сжимающие напряжения [13], что вызывает резкое увеличение параметра решетки.

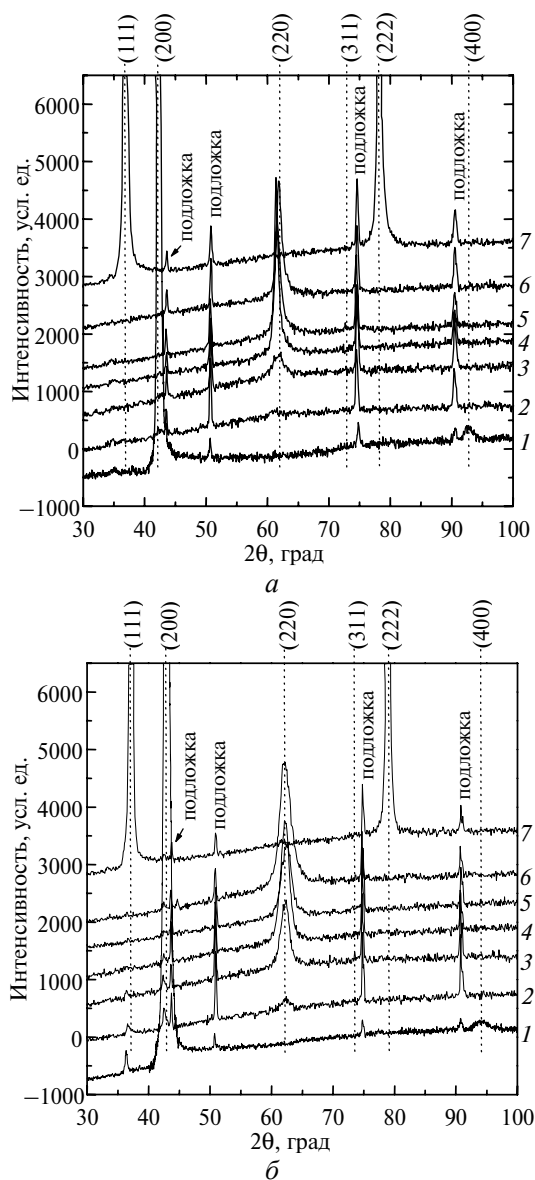


Рис. 5. Дифрактограммы образцов с покрытиями Ti–Al–Si–N, осажденными при различных (2,7 (1), 1,0 (2),  $6,7 \cdot 10^{-1}$  (3),  $2,7 \cdot 10^{-1}$  (4),  $9,3 \cdot 10^{-2}$  (5),  $4,0 \cdot 10^{-3}$  (6),  $9,3 \cdot 10^{-3}$  (7)) давлениях азота, в исходном состоянии (а) и после отжига (б).

Полученные значения периода существенно ниже, чем в пленках TiN, для которых характерны значения от 0,428 до 0,431 нм. Такое уменьшение периода может быть обусловлено образованием твердого раствора (Ti, Al, Si)N с замещением атомов титана в структуре TiN меньшими по размеру атомами алюминия и кремния. Согласно литературным данным, при определенных условиях этот метастабильный твердый раствор может претерпевать спиновидный распад с образованием аморфно-кристаллических композитов, со-

держащих нитриды, обогащенные одним из элементов [14]. По-видимому, наилучшие физико-механические характеристики следует ожидать у композита, содержащего нанокристаллиты нитридов на основе ГЦК-TiN и ГЦК-AlN в аморфной матрице на основе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Спинодальный распад может наблюдаться как при осаждении пленок, так и при их отжиге. ГЦК-фаза нитрида алюминия является нестабильной и может превращаться в гексагональный AlN со структурой вюрцита, что приводит к существенному снижению твердости покрытий.

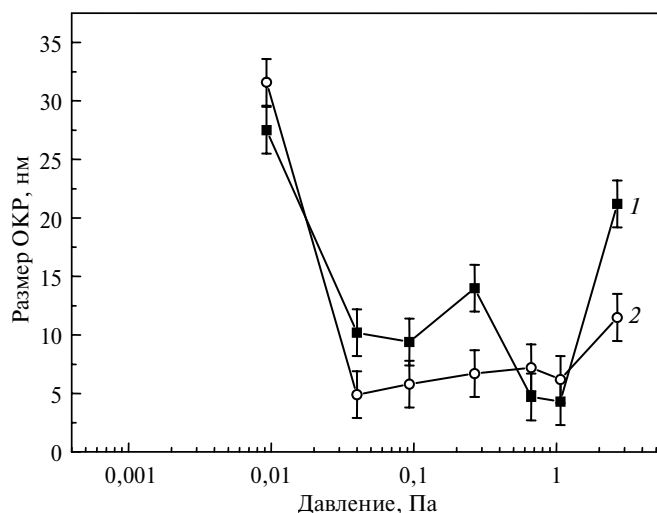


Рис. 6. Зависимость размера ОКР покрытий Ti-Al-Si-N от давления азота до (1) и после (2) отжига.

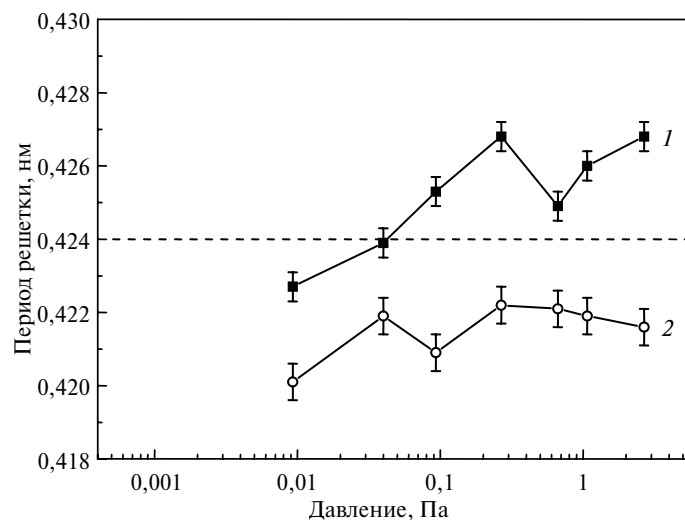


Рис. 7. Зависимость периода кристаллической решетки покрытий Ti-Al-Si-N от давления азота до (1) и после (2) отжига.

Следует отметить, что кубический твердый раствор является единственной фазой, которая выявляется в исследованных авторами пленках методом рентгеноструктурного анализа, однако высока вероятность того, что пленки являются гетерофазными и содержат другие аморфные или кристаллические фазы. Об этом свидетельствует низкая интенсивность отражений нитрида на



некоторых дифрактограммах. Для характеристики содержания этих фаз в пленках был использован параметр  $\Sigma I_{(hkl)}$ , равный сумме интегральных интенсивностей выявленных отражений нитрида. Поскольку пленки имеют близкую толщину, а вариации концентрации Ti, Al и Si в них отличаются не очень сильно, этот параметр в первом приближении пропорционален количеству кристаллического нитрида. На рис. 8 показана кривая зависимости параметра  $\Sigma I_{(hkl)}$  от давления азота в камере. Видно, что минимальное содержание кристаллической фазы наблюдается для покрытий, осажденных в диапазоне давлений азота 0,04–1,1 Па.

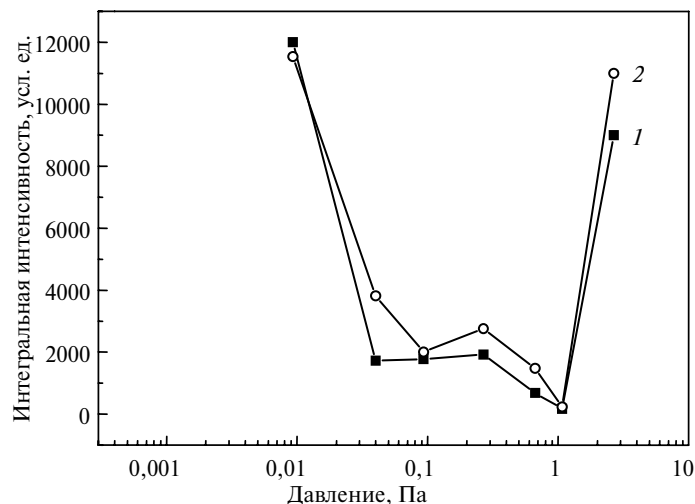


Рис. 8. Зависимость интегральной интенсивности отражений для покрытий Ti–Al Si–N в зависимости от давления азота до (1) и после (2) отжига.

Важной особенностью дифрактограмм исследованных покрытий является сильно ассиметричная форма дифракционных линий с протяженным хвостом со стороны больших углов (см. рис. 5). Такую линию можно разделить на несколько составляющих, принадлежащих кубическим нитридам с разной концентрацией элементов. По-видимому, такая форма свидетельствует о начале распада пересыщенного твердого раствора уже при осаждении пленок.

Анализ дифрактограмм показал, что в зависимости от давления азота в камере при осаждении в пленках реализуются три основных структурных состояния. Первый тип структуры (нанокристаллический) наблюдается при низком (0,009 Па) давлении азота, на дифрактограмме пленки присутствуют только линии (111) и (222). Эти линии очень сильные и достаточно узкие, что свидетельствует о хорошо сформированной кристаллической структуре с сильной преимущественной (*hhh*) ориентацией пленки. Средний размер ОКР твердого раствора в этой пленке наибольший и составляет 27 нм. При отжиге интенсивность выявленных дифракционных линий практически не меняется, а рассчитанный размер ОКР увеличивается до 32 нм, что свидетельствует о стабильности этой структуры.

Второй тип структуры – аморфно-кристаллическая (нанокомпозит). Такие покрытия состоят из нанокристаллитов нитрида, разделенных прослойками аморфного нитрида кремния. Нанокомпозитная структура формируется в покрытиях, осажденных при давлении азота в интервале 0,04–0,66 Па. Линии кристаллического нитрида на дифрактограммах пленок слабые и широкие, причем наиболее интенсивной (а иногда и единственной) является линия

(220), что свидетельствует о смене преимущественной ориентации. В этих пленках кристаллиты нитрида имеют ориентацию ( $hh0$ ) параллельно поверхности пленки, а размер ОКР не превышает 15 нм. Содержание кристаллической фазы максимально в пленках, осажденных при давлении 0,04–0,27 Па. При отжиге интенсивность линий растет, однако средний размер ОКР уменьшается почти в два раза. По-видимому, в процессе отжига, помимо кристаллизации аморфной фазы, в этих пленках протекает распад пересыщенного твердого раствора, сформированного при осаждении.

В пленках, полученных в диапазоне давлений 0,66–1,1 Па, содержание кристаллической фазы крайне мало и их основу составляет рентгено-аморфная фаза. При отжиге размер ОКР чуть возрастает, а интенсивность линий на дифрактограммах заметно увеличивается, по-видимому, за счет кристаллизации небольшого количества аморфной фазы.

В пленках, осажденных при давлении 2,7 Па, количество кристаллической фазы вновь резко возрастает, а размер ОКР увеличивается до 20 нм. При этом наблюдается третий вариант текстуры – кристаллиты нитрида ориентированы плоскостями ( $h00$ ) параллельно поверхности пленки. Наиболее интенсивные линии на дифрактограммах – (200) и (400). При отжиге этих пленок также зафиксировано уменьшение размера ОКР до 12 нм, свидетельствующее о дальнейшем распаде пересыщенного твердого раствора. В пользу этого предположения говорит появление на дифрактограмме после отжига узкой линии вблизи угла  $\sim 36,4^\circ$ . По угловому положению эта линия не принадлежит твердому раствору, однако может соответствовать линии (111) сформированных кристаллитов TiN с ОКР равным 35 нм.

### Механические свойства покрытий

На рис. 9 показана зависимость нанотвердости и модуля Юнга покрытий Ti–Al–Si–N от давления азота. Без напуска азота (давление в камере –  $6,7 \cdot 10^{-4}$  Па) происходило осаждение металлической пленки с твердостью  $\sim 14$  ГПа, повышенное значение которой, скорее всего, связано с наличием азота и кислорода в остаточной атмосфере и малым размером зерна. С напуском азота твердость покрытий резко возрастает. При давлениях азота  $p = 0,01$ – $0,1$  Па получаемые покрытия характеризуются высокой (43–45 ГПа) твердостью и обладают нанокристаллической ( $p = 0,01$  Па) или аморфно-кристаллической ( $p = 0,04$ – $0,1$  Па) структурой с относительно высоким содержанием кристаллической фазы. При отжиге в этих пленках зафиксировано уменьшение размера ОКР до 4–6 нм, обусловленное распадом пересыщенного твердого раствора, что приводит даже к небольшому увеличению твердости. Модуль Юнга для этих покрытий равен 450–500 ГПа и не изменяется после отжига. Рост содержания аморфной фазы в нанокompозитах при дальнейшем росте ( $p = 0,27$ – $0,66$  Па) давления азота в камере приводит к снижению твердости и модуля упругости покрытий (см. рис. 9).

Покрытия, полученные в диапазоне давлений азота  $p = 0,66$ – $1,1$  Па, являются рентгено-аморфными с твердостью около 34–37 ГПа. Отжиг приводит к образованию в них кристаллитов с кубической структурой TiN и размером ОКР равным 3–4 нм. При этом твердость увеличивается до 35–40 ГПа.

При давлении азота  $p = 2,7$  Па формируется кристаллическая структура с размером ОКР порядка 20 нм, который также уменьшается при отжиге до 12 нм, а твердость покрытий практически не изменяется.

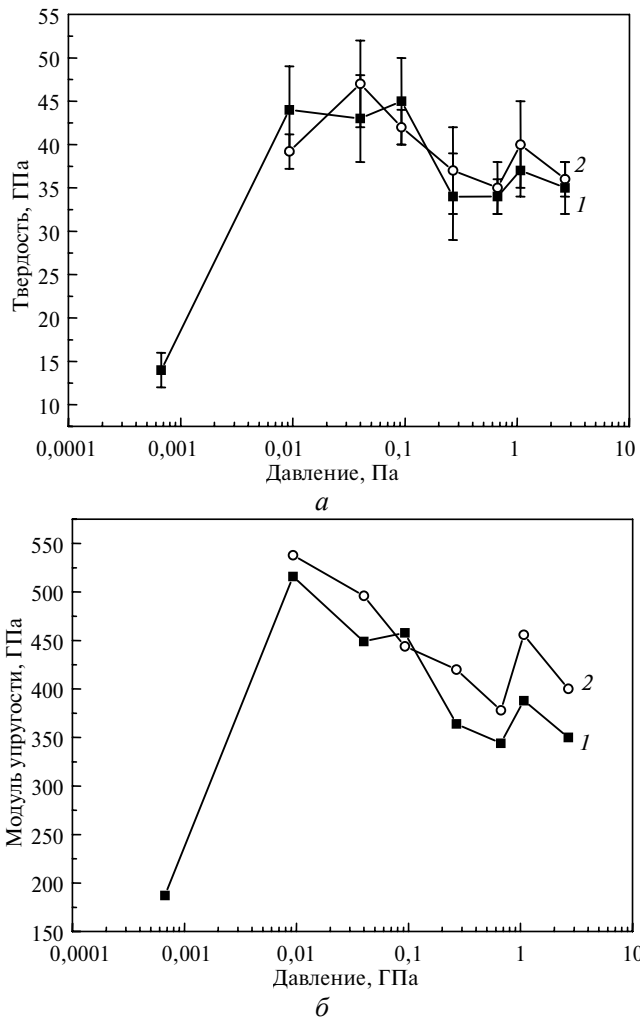


Рис. 9. Зависимость твердости (а) и модуля упругости (б) покрытий Ti-Al-Si-N от давления азота в камере осаждения до (1) и после (2) отжига.

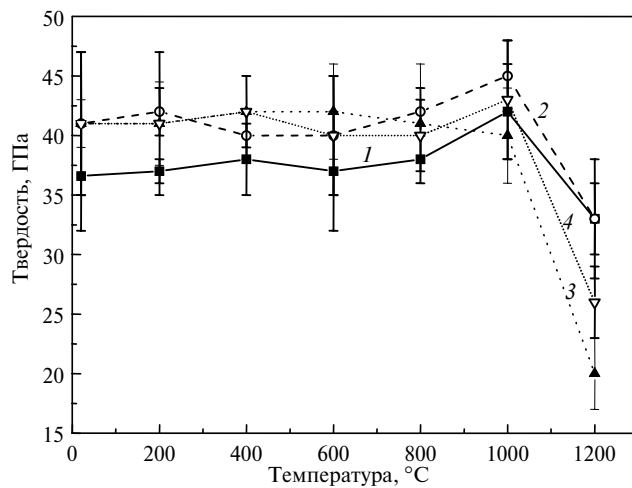


Рис. 10. Зависимость твердости покрытий Ti-Al-Si-N, полученных при давлении  $4 \cdot 10^{-2}$  Па, от температуры отжига; потенциал смещения на подложке: -50 (1), -100 (2), -150 (3), -200 (4) В.

Зависимость твердости от температуры отжига в вакууме для покрытий Ti–Al–Si–N, полученных при различных потенциалах смещения, показана на рис. 10. Наибольшей твердостью обладают покрытия, осажденные при потенциалах (–100)–(–200) В, но после отжига до температуры 1200 °С наименьшее снижение твердости демонстрируют покрытия, которые осаждали при потенциалах –50 и –100 В. Такое поведение нанотвердости может быть следствием менее напряженного состояния в покрытиях, полученных при меньших потенциалах смещения на подложке. После отжига при 1000 °С наблюдается повышение твердости покрытий, которое можно связать с изменениями в структуре.

## ВЫВОДЫ

Использование системы формирования радиальных сепарированных потоков плазмы позволило получить вакуумно-дуговым способом практически бескапельные покрытия Ti–Al–Si–N в широком (0,009–2,7 Па) диапазоне давлений азота. Полученные покрытия характеризуются высокими механическими свойствами (нанотвердость – 35–47 ГПа, модуль Юнга – 350–550 ГПа), а также хорошей термостабильностью при отжиге в вакууме при температурах до 1000 °С. Показано, что изменение давления азота существенно изменяет состав и структуру покрытий Ti–Al–Si–N. Установлено, что в данной системе можно говорить о трех областях давления азота, в которых формируются покрытия с нанокристаллической, нанокомпозитной и рентгеноаморфной структурами. Наиболее высокими механическими свойствами и термостабильностью обладают покрытия с нанокристаллической структурой и нанокомпозитные с низким содержанием аморфной фазы.

*Захисні покриття системи Ti–Al–Si–N осаджували вакуумно-дуговим методом при розпиленні катода складу 78Ti–16Al–6Si в азоті. Фазовий склад та субструктура покриттів Ti–Al–Si–N були досліджені методом рентгеноструктурного аналізу, топографія покриттів – методом атомно-силової мікроскопії, хімічний склад визначали рентгенофлюоресцентним методом, твердість та модуль пружності покриттів – методом наноіндентування. Встановлено, що в системі Ti–Al–Si–N при зростанні тиску азоту у камері осадження має місце перехід від осадження нанокристалічних (0,01 Па) до нанокомпозитних (0,04–0,66 Па) та рентгеноаморфних (0,66–1 Па) покриттів. При тиску 2,7 Па кількість кристалічної фази в покриттях знову зростає. Оптимальні механічні властивості та максимальну термостійкість мають покриття з нанокристалічною структурою та нанокомпозитні з низьким змістом аморфної фази, твердість яких досягає 47 ГПа.*

**Ключові слова:** тонкі покриття Ti–Al–Si–N, нанокомпозити, вакуумна дуга, наноіндентування.

*Protective coatings of Ti–Al–Si–N system have been deposited from vacuum arc by sputtering of 78Ti–16Al–6Si target in nitrogen. Phase composition and substructure of the coatings were studied by X-ray Diffraction (XRD), topography of the coatings – by atomic-force microscopy. Hardness and elastic modulus of coatings were measured by nanoindentation. It was found that transition from deposition of nanocrystalline (up to 0.04 Pa) to nanocomposite (from 0.04 to 0.66 Pa) and amorphous (from 0.66 to 1 Pa) coatings occurs in the Ti–Al–Si–N system with increase of nitrogen pressure in deposition chamber. At pressure of 2.7 Pa the content of crystalline phase increase again. The highest mechanical properties and thermostability have the nanocrystalline coatings and nanocomposites with low content of amorphous phase with hardness up to 47 GPa.*

**Keywords:** Ti–Al–Si–N thin films, nanocomposite coatings, vacuum arc, nanoindentation.

1. Anders A. Cathodic Arcs: From Fractal Spots to Energetic Condensation. – New York: Springer, 2008. – 555 p.
2. PalDey S., Deevi S.C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti, Al)N: a review // Mater. Sci. Eng. A. – 2003. – **342**. – P. 58–79.
3. Veprek S., Veprek-Heijman M. J. G. Industrial applications of superhard nanocomposite coatings // Surf. Coat. Technol. – 2008. – **202**. – P. 5063–5073.
4. Veprek S., Veprek-Heijman M. G. J., Karvankova P., Prochazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites review // Thin Solid Films. – 2005. – **476**. – P. 1–29.
5. Mayrhofer P. H., Mitterer C., Hultman L., Clemens H. Microstructural design of hard coatings // Progress Mater. Sci. – 2006. – **51**. – P. 1032–1114.
6. Tanaka Y., Ichimiya N., Onishi Y., Yamada Y. Structure and properties of Al–Ti–Si–N coatings prepared by the cathodic arc ion plating method for high speed cutting applications // Surf. Coat. Technol. – 2001. – **146–147**. – P. 215–221.
7. Kim S.K., Vinh P. V., Kim J. H., Ngoc T. Deposition of superhard TiAlSiN thin films by cathodic arc plasma deposition // Ibid. – 2005. – **200**. – P. 1391–1394.
8. Chen L., Du Y., Wang A. J. et al. Effect of Al content on microstructure and mechanical properties of Ti–Al–Si–N nanocomposite coatings // Int. J. Refract. Metals & Hard Mater. – 2009. – **27**. – P. 718–721.
9. Flink A., Andersson J. M., Alling B. et al. Structure and thermal stability of arc evaporated  $(\text{Ti}_{0.33}\text{Al}_{0.67})_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$  thin films // Thin Solid Films. – 2008. – **517**. – P. 714–721.
10. Aksenov I. I., Khoroshikh V. M., Lomino N. S. et al. Transformation of axial vacuum arc plasma flows into radial streams and their use in coating deposition // IEEE Trans. Plasma Sci. – 1999. – **27**, N 4. – P. 1026–1029.
11. Oliver W., Pharr G. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology // J. Mater. Res. – 2004. – **19**, N 1. – P. 3–20.
12. Демиденко И. И., Ломино Н. С., Овчаренко В. Д. и др. Исследование состояния азота в плазме вакуумной дуги // Химия высоких энергий. – 1986. – **20**, № 5. – С. 462–467.
13. Martin P. J., Bendavid A., Netterfield R. P. et al. Plasma deposition of tribological and optical thin film materials with a filtered cathodic arc source // Surf. Coat. Technol. – 1999. – **112**, N 1–3. – P. 257–260.
14. Mannling H.-D., Patil D.S., Moto K. et al. Thermal stability of superhard nanocomposite coatings consisting of immiscible nitrides // Ibid. – 2001. – **146–147**. – P. 263–267.

Национальный научный центр  
“Харьковский физико-технический ин-т”

Поступила 09.02.2012

Ин-т сверхтвердых материалов  
им. В. Н. Бакуля НАН Украины  
Ин-т проблем материаловедения  
им. И. Н. Францевича НАН Украины  
Ин-т физики полупроводников  
им. В. Е. Лашкарева НАН Украины