

УДК 621.793:539.61:620.1

А. Д. Погребняк*, **А. А. Демьяненко**, **А. В. Пшик**,
Ю. А. Кравченко (г. Сумы)
О. В. Соболев, **В. М. Береснев** (г. Харьков)
Н. Аmekura, **К. Kono**, **К. Oyoshi**, **Y. Takeda** (Tsukuba, Japan)
И. А. Подчерняева (г. Киев)

*alexpr@i.ua

Структурные особенности и физико-механические свойства аморфоподобных покрытий $AlN-TiB_2-TiSi_2$

Методом магнетронного распыления мишени получено покрытие системы $AlN-TiB_2-TiSi_2$. При высокотемпературном (900 и 1300 °С) воздействии на покрытие наблюдается его кристаллизация с образованием кристаллитов размером 11–25 нм. Аморфоподобная структура является перспективной при использовании таких покрытий в качестве диффузионных барьеров как самостоятельных элементов, так и контактирующего слоя в многослойных износостойких покрытиях. Использование полученного композита как эффективного защитного покрытия для режущего инструмента позволит повысить его износостойкость на более 30 % при температуре в зоне резания до 1300 °С.

Ключевые слова: нанокompозитное покрытие, магнетронное распыление, фазовый и элементный состав, микротвердость, отжиг.

ВВЕДЕНИЕ

Тенденции постоянного увеличения требований в отношении производительности (скорости механической обработки) и качества деталей механизмов вместе с установленными экологическими стандартами, обуславливают высокие требования к материалам покрытий. В частности, к ним предъявляются требования по высокой твердости и высокой стойкости к окислению [1, 2].

Традиционные нитридные покрытия на основе переходных металлов, такие как TiN, играют большую роль при защите рабочих поверхностей режущих инструментов. Однако таким покрытиям присущи определенные недостатки, главным из которых является недостаточная стойкость к окислению при высоких температурах [3]. Свойства покрытия TiN можно значительно улучшить легированием его другими элементами, такими как Al или Si. Введение Al в ГЦК-TiN приводит к образованию TiAlN-покрытий, для которых характерны высокая (~ 32 ГПа) твердость [4] и высокая (до 800 °С) стойкость к окислению [3], т. е. легирование материала покрытия ионами Si повышает его способности сопротивляться абразивному износу и распылению ионами металла [3–5].

Наиболее широко изучено нанокompозитное покрытие TiSiN, структура которого представлена аморфной матрицей из нитрида кремния с встроенными в нее нанокристаллами TiN. Это покрытие характеризуется твердостью > 40 ГПа, высокой стойкостью к окислению (850 °С) и высокой термоста-

© А. Д. ПОГРЕБНЯК, А. А. ДЕМЬЯНЕНКО, А. В. ПШИК, Ю. А. КРАВЧЕНКО, О. В. СОБОЛЕВ, В. М. БЕРЕСНЕВ,
Н. АМЕКУРА, К. КОНО, К. ОЙОШИ, Y. ТАКЕДА, И. А. ПОДЧЕРНЯЕВА, 2015

бильностью (до 1100 °C) [6–8]. Позднее было получено и исследовано четырехкомпонентное нанокompозитное покрытие TiAlSiN, структура которого также представлена аморфной и кристаллической составляющими – аморфным Si₃N₄ и кристаллическим Ti_{1-x}Al_xN [9–11].

Нанослойные покрытия, состоящие из нескольких слоев нанометрической толщины из различных материалов в сравнении с однослойными покрытиями обладают более высокой твердостью и вязкостью. В настоящее время разработано большое количество таких нанослойных покрытий, например TiN/SiN_x [12], TiAlSiN/Si₃N₄ [13], TiCrN/AlSiN [14], TiAlCrN/AlSiN [15], TiN/Cr/Al₂O₃ [16], и установлено, что их свойства зависят, в основном, от толщины отдельных слоев, числа и ширины интерфейсов [12–16].

Объединение относительно пластичных слоев TiAlN с более жесткими слоями TiSiN в нанослойное покрытие TiAlSiN позволило повысить свойства композита, обеспечив значительное увеличение твердости, высокое сопротивление к окислению и термическую стабильность. Такое покрытие нашло эффективное применение в инструменте, используемом для высокоскоростного фрезерования упрочненных материалов без охлаждения [17].

В последнее время сформировалась тенденция к разработке покрытий, имеющих в своем составе пять и более элементов, правильно подобранная комбинация которых обуславливает уникальные преимущества таких покрытий перед покрытиями с меньшим количеством компонентов [18]. Введение добавки TiSi₂ в композит AlN–TiB₂ позволяет получить покрытие AlN–TiB₂–TiSi₂, которое, предположительно за счет формирования аморфоподобной структуры, будет обладать комплексом свойств, делающих такое покрытие перспективным при использовании в качестве диффузионного барьера, как самостоятельного элемента, так и контактирующего слоя в многослойных износостойких покрытиях [19].

Целью данной работы было комплексное исследование структуры, фазового состава, морфологии поверхности и физико-механических характеристик покрытия, полученного импульсным методом магнетронного распыления из многокомпонентной мишени с низкой проводимостью AlN–TiB₂–TiSi₂ и изучение изменения свойств покрытия в результате высокотемпературного воздействия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытие осаждали на полированные образцы из молибдена и стали 45 в установке, схема которой описана в [19], методом импульсного магнетронного распыления мишени. Испаряемыми материалами были разработанные в Институте проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины высокотемпературные композиционные системы AlN–TiB₂ с добавкой TiSi₂. В качестве реакционного газа применяли аргон. Режимы осаждения и последующей обработки образцов представлены в табл. 1.

Изучение морфологии и элементного состава поверхности покрытия проводили на сканирующем электронном микроскопе с системой энергодисперсионного анализа (SEM/EDS, ускоряющее напряжение – 20 кВ). Состав по толщине покрытия исследовали методом времяпролетного масс-спектрометрирования вторичных ионов (TOF-SIMS). Для определения рельефа поверхности с высоким разрешением применяли атомно-силовой микроскоп (AFM). Профиль поверхности покрытия и ее шероховатости измеряли с помощью сканирующего микроскопа с 3D-лазером VK-X100/X200 серии.

Таблица 1. Параметры процесса осаждения и отжига покрытия $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$

Серия	$U_{\text{имп}}, \text{В}$	$I, \text{А}$	$U_{\text{см}}, \text{В}$	Условия обработки полученных покрытий
1	700	2	200	Не проводили
2	700	2	200	Нагрев до 200 °С за 15 мин, нагрев до 900 °С за следующие 60 мин, выдержка ~ 60 мин, охлаждение до 0 °С за 30 мин
3	700	2	200	Нагрев до 200 °С за 15 мин, нагрев до 1300 °С за следующие 90 мин, выдержка ~ 60 мин, охлаждение до 0 °С при неконтролируемом охлаждении
4	700	2	200	Нагрев до 200 °С за 15 мин, нагрев до 1300 °С за следующие 90 мин, выдержка ~ 60 мин, охлаждение до 0 °С при неконтролируемом охлаждении, имплантация ионами Au^- с дозой $1 \cdot 10^{17}$ ион/ см^2

Примечание. $U_{\text{имп}}$ – импульсное напряжение, подаваемое на распыляемую мишень; $U_{\text{см}}$ – потенциал смещения на подложке.

Анализ структурно-фазового состояния проводили на дифрактометре ДРОН-3М в излучении $\text{CuK}\alpha$. Для монохроматизации регистрируемого излучения применяли графитовый монохроматор, который устанавливали перед детектором во вторичном пучке. Фазовый состав и структуру (текстура, субструктура) покрытия изучали методом рентгеновской дифрактометрии, анализируя положение, интенсивность и форму профилей дифракционных рефлексов. Для расшифровки дифрактограмм использовали таблицы международного центра дифракционных данных Powder Diffraction File.

Фазовый состав покрытия исследовали также методом малоуглового рассеяния в $\text{CgK}\alpha$ -излучении.

Система из круговых диафрагм малого размера, разнесенных на расстояние существенно большее размера отверстий, позволяет приблизиться к условиям плоской волны с точностью до отношения r/R , где r и R – диаметры отверстий диафрагм и расстояние между ними соответственно. Величина r/R определяет размер проекции первичного пучка в плоскости приемника, а в сочетании с выбранным расстоянием от образца до детектора L и тот наименьший угол $2\theta_{\text{min}}$ (соответственно h_{min}), начиная с которого можно вести измерение интенсивности рассеянного излучения. Значение h_{min} определяет малоугловое разрешение данной коллимационной системы и верхний предел (D_{max}) размеров тех неоднородностей, которые могут быть исследованы на дифрактометре: $D_{\text{max}} = \pi/h_{\text{min}}$.

Исследование образцов методом рентгеновской спектроскопии проводили при помощи дифрактометра RINT-2500 V с использованием позиционно-чувствительного пропорционального счетчика (PSPC/MDGT). Рабочие значения напряжения и тока рентгеновского дифрактометра равны 40 кВ и 300 мА соответственно. Измерения проводили под углами 3°, 10° и 30° для образцов в исходном состоянии и после отжига.

Для более детального изучения эффекта от ионной бомбардировки (имплантации ионов Au с энергией 40 кэВ до дозы 10^{17} см^2), образцы исследовали при наименьшем угле скользящего падения 20, когда информативная глубина исследования составляла менее 100 нм.

Механические характеристики покрытия $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$ – твердость и модуль упругости, определяли методом наноиндентирования индентором Берковича на приборе Hysitron TI 950 Triboindenter. Для предотвращения

влияния подложки на величины твердости и модуля упругости нагрузку на индентор выбирали таким образом, чтобы глубина проникновения не превышала 10 % от толщины покрытия.

Для исследования неровностей на поверхности покрытия использовали метод 3D-Laser+Optical.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Элементный состав покрытия определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа как в исходном состоянии, так и после высокотемпературного отжига образцов.

Наличие в покрытии большого содержания легкой разноэлементной составляющей (С, В, О, N) происходит из-за разных по типу и энергии химической связи с металлическими атомами (табл. 2).

Таблица 2. Элементный состав покрытий $AlN-TiB_2-TiSi_2$

Серия	Температура отжига, °С	Элементный состав покрытия, % (ат.)						
		В	С	О	N	Al	Si	Ti
1	–	34,49	17,27	11,92	9,26	17,25	2,89	6,92
2	900	38,07	12,70	13,14	8,32	18,30	2,70	6,72
3	1300	23,57	30,36	26,84	6,97	11,45	0,32	0,49

Состав покрытия остается достаточно стабильным при температуре отжига 900 °С и изменяется в сторону насыщения кислородом и обеднения по атомам титана при температуре отжига 1300 °С.

По металлической составляющей основа покрытия – алюминий, а по легкому наполнению – бор.

Электронно-микроскопические исследования топографии покрытия на основе композиционной керамики $AlN-TiB_2-TiSi_2$ (рис. 1) показали, что при выбранных режимах осаждения формируется однородная структура защитного слоя с незначительной концентрацией капельных фракций микронных размеров (до 10 мкм в диаметре). В областях, свободных от этих дефектов роста, наблюдается достаточно ровная поверхность.

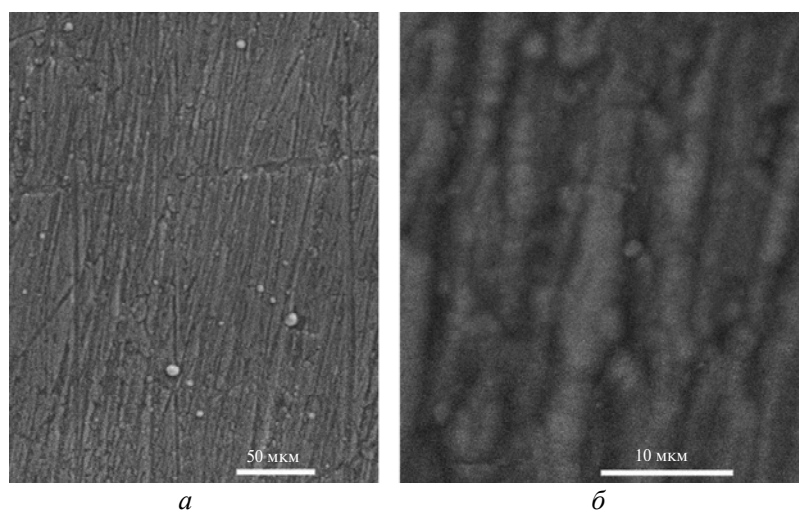


Рис. 1. Морфология поверхности покрытия $AlN-TiB_2-TiSi_2$ (серия 1): $\times 300$ (а), $\times 2500$ (б).

На рис. 2, *a* приведен снимок, который демонстрирует морфологию поверхности покрытия $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$, полученный с помощью 3D-лазера. Экспериментально подобраны режимы осаждения, которые позволяют создать покрытие с величиной неровностей на поверхности < 1 мкм (рис. 2, *б*), что свидетельствует о высоком качестве покрытий, нанесенных с помощью метода магнетронного распыления мишени многокомпонентного состава. Нужно отметить, что проявление отдельных включений на поверхности покрытия является результатом локальной неоднородностью его состава. Наличие большого количества различных элементов является определяющим фактором в структурном состоянии покрытий. По данным рентгенодифракционного анализа (рис. 3), в процессе осаждения формируется покрытие с аморфноподобной структурой. На рентгенограмме в области углов 2θ наблюдается “гало” с максимумом при отсутствии четко выраженных дифракционных максимумов. Для оценки размера области ближнего порядка упорядочения в покрытиях использовано соотношение

$$R_m \approx 10/\Delta s, \quad (1)$$

где Δs – ширина первой широкоугольной “галообразной” кривой в координатах интенсивность–вектор рассеяния \mathbf{s} (модуль вектора рассеяния $s = |\mathbf{s}| = 4\pi \sin \theta / \lambda$).

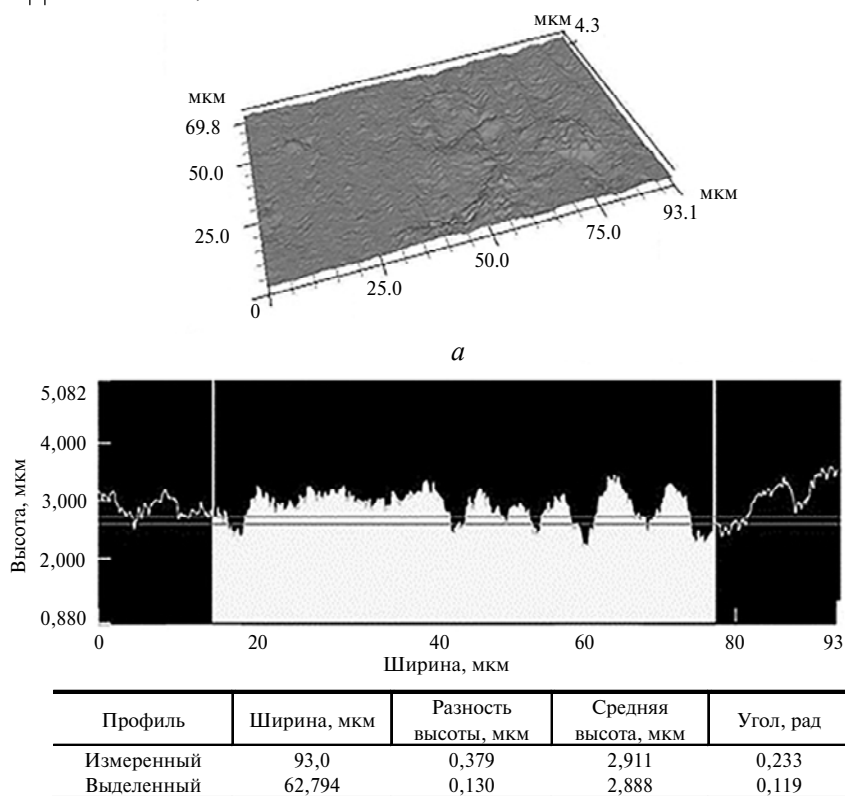


Рис. 2. Покрытие $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$ (серия 1): локальные неоднородности (*a*), профиль неровностей на поверхности покрытия (*б*).

Выражение (1) следует из того, что радиус корреляции (размер области упорядочения) обратно пропорционален Δs :

$$R_m = \frac{2\pi^3 z^2}{6,25\Delta s}, \quad (2)$$

где z – индекс максимума. Для первого максимума ($z = 1$) $R_m \approx 10/\Delta s$.

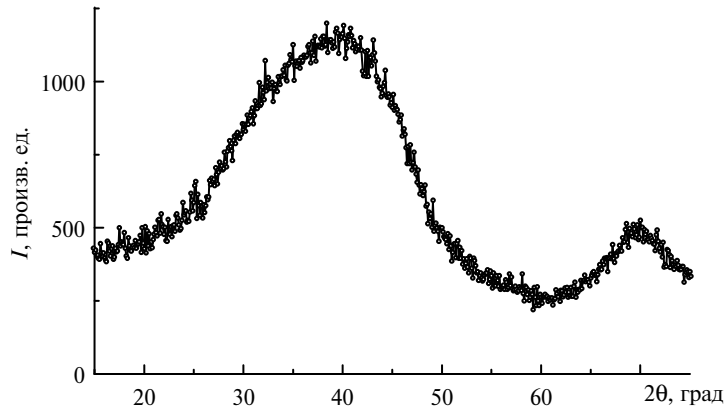


Рис. 3. Участок дифрактограммы покрытия AlN-TiB₂-TiSi₂, полученного методом импульсного магнетронного распыления.

Для рассматриваемого случая размер области упорядочения составляет $R_m = 10 \text{ \AA} = 1 \text{ нм}$.

Рентгendifракционные спектры образцов после отжига при температуре 900 °C приведены на рис. 4.

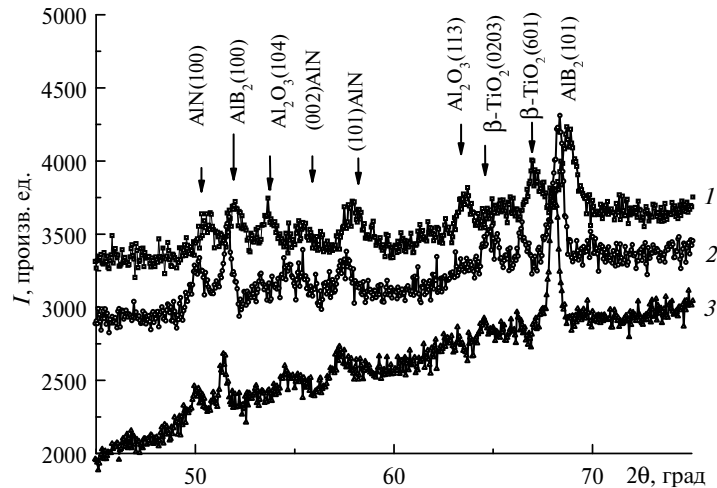


Рис. 4. Фрагменты рентгенограмм с покрытия, отожженного при температуре 900 °C (серия 2); углы сканирования: 3° (1), 10° (2), 30° (3).

Формирование аморфоподобной структуры в покрытии после осаждения является важным фактором, обуславливающим их высокие функциональные свойства, определяя высокую диффузионную стойкость к внешним воздействиям из-за отсутствия в материале в аморфоподобном состоянии путей легкой диффузии. При этом аморфоподобные структуры являются термодинамически метастабильными, и в этой связи важным фактором их структурной перестройки является отжиг при высоких температурах.

На рис. 4 представлены рентгенодифракционные спектры образцов, выдержанных при температуре 900 °С, полученные методом рентгеновского малоуглового рассеяния. Согласно дифрактограммам, во время отжига активировался процесс рекристаллизации материала. В качестве основных фаз в составе покрытий обнаружены AlN, AlB₂, Al₂O₃, β-TiO₂. Фазовый состав коррелирует с содержанием элементов в покрытии. Углерод в связанном состоянии в виде карбидов на дифракционных спектрах не выделяется. Можно предположить, что определяемый по элементному анализу углерод находится в виде графитовых наноразмерных включений, вклад в дифракционную картину от которых очень мал.

Рентгенодифракционные съемки под малыми углами (в скользящей геометрии) показали, что поверхностные слои покрытия обогащены оксидными фазами (Al₂O₃, β-TiO₂) и обеднены боридными.

Для осаждения покрытия была выбрана композиционная керамика AlN–TiB₂–TiSi₂, содержащая в своем составе фазы, имеющие температуры плавления > 1500 °С. Поэтому термический отжиг образцов при температуре 900 °С не вносит существенных изменений в морфологию поверхности покрытия (рис. 5). На снимках, полученных при увеличении ×2500, видно, что вследствие отжига на поверхности покрытия значительно снижается количество включений до 0,5 мкм в диаметре. На фоне микронного макрорельефа формируется субмикронный микрорельеф, представленный образованиями глобулообразной формы. Они могут являться результатом формирования оксидных фаз на основе титана и алюминия. В 2D-изображении поверхность имеет сильно развитую топологию с шероховатостью превышающей 1 мкм (рис. 6).

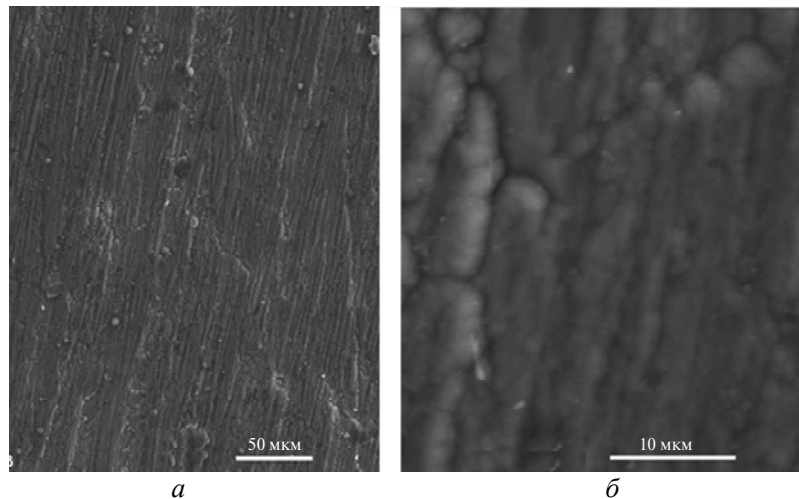


Рис. 5. Морфология поверхности покрытия, отожженного при температуре 900 °С (серия 2): ×300 (а), ×2500 (б).

Образующийся при отжиге макрорельеф имеет субмикронный подрельеф из образований глобулообразной формы. Учитывая данные анализа элементно-фазового состава поверхности покрытия, можно предположить, что такие образования могут быть результатом формирования оксидных фаз на основе титана и алюминия.

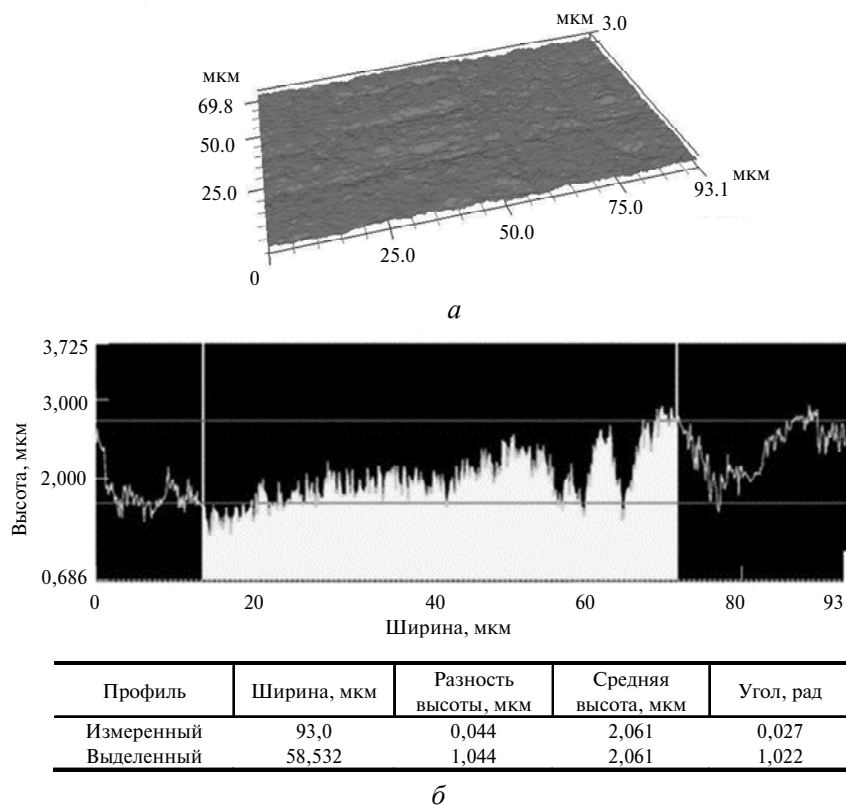


Рис. 6. Покрытие AlN-TiB₂-TiSi₂, отожженное при температуре 900 °С (серия 2): локальные неоднородности (а), профиль неровностей на поверхности покрытия (б).

Отжиг при более высокой (1300 °С) температуре приводит к принципиальному изменению картины дифракционного спектра. Основной составляющей покрытия становится оксид алюминия Al₂O₃ и до 30 % (по объему) остается AlB₂ (рис. 7).

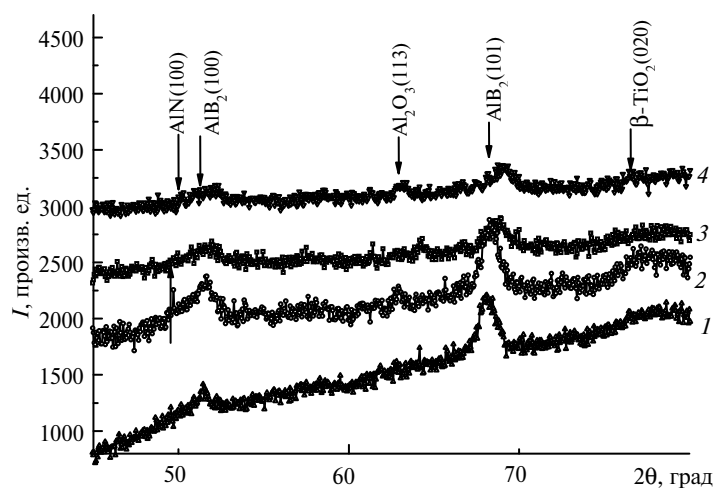


Рис. 7. Фрагменты рентгенограмм покрытия, снятые при угле наклона пучка к образцу 30° (1), 10° (2), 3° (3) (серия 3), 2° (4) (серия 4).

Формирование кристаллитов Al_2O_3 и AlB_2 в этом случае обусловлено наибольшей теплотой образования, характерной для этих фаз.

Следует отметить, что как и в случае отжига при $900\text{ }^\circ\text{C}$ поверхность покрытия обеднена боридной фазой при ионном облучении, которое стимулирует дальнейшее обеднение поверхности бором, что проявляется в относительном уменьшении пиков от диборида алюминия (рис. 7, спектр 4). Также к эффектам ионной имплантации можно отнести уменьшение шероховатости поверхности покрытия, что проявляется в сравнительно низком разбросе фона дифракционного спектра, снятого в скользящей геометрии.

Выдержка образцов при температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$ активизирует процессы рекристаллизации материала. На поверхности отсутствует явно выраженная глобулярная субструктура, но на микроуровне появилось множество различных мелких образований (рис. 8). Следует отметить, что они не способствуют формированию поверхности с развитым рельефом. Наоборот высокотемпературный отжиг приводит к заметному снижению шероховатости поверхности покрытия (см. рис. 2, б, 6, б, 9, б).

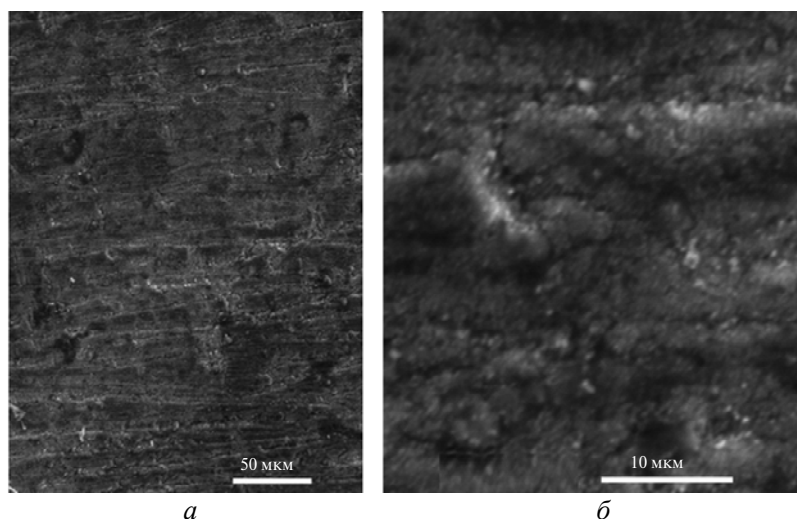


Рис. 8. Морфология поверхности покрытия $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$, отожженного при температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (серия 3); $\times 300$ (а), $\times 2500$ (б).

При измерении твердости и модуля упругости покрытия (Ti, Al, Si, B)N на стальной подложке нагрузку на индентор выбирали таким образом, что бы глубина проникновения не превышала 10 % от толщины покрытия для предотвращения влияния подложки на измерение твердости и модуля упругости. Кривая нагрузка–глубина проникновения индентора для покрытия (Ti, Al, Si, B)N на стальной подложке представлена на рис. 10, а. Максимальная глубина проникновения индентора в этом случае составила 75,5 нм.

Твердость покрытия рассчитывали из соотношения

$$H = P_{\max}/A, \quad (3)$$

где P_{\max} – максимальная нагрузка, приложенная к индентору; A – площадь проекции восстановленного отпечатка.

Известно, что высокая шероховатость поверхности покрытия может вызывать ошибки при определении площади контакта образца с индентором, так как последняя косвенным образом определяется в зависимости от глуби-

ны контакта. Тем не менее, как выявлено в настоящем исследовании, шероховатость покрытия существенно не влияет на измеряемую твердость, так как составляет менее 1 нм, а радиус закругления индентора Берковича ~ 20 мкм. Измеренная твердость покрытия равна 14,46 ГПа при глубине проникновения индентора 75,5 нм, а приведенный модуль Юнга – 216,71 ГПа (см. рис. 10, а).

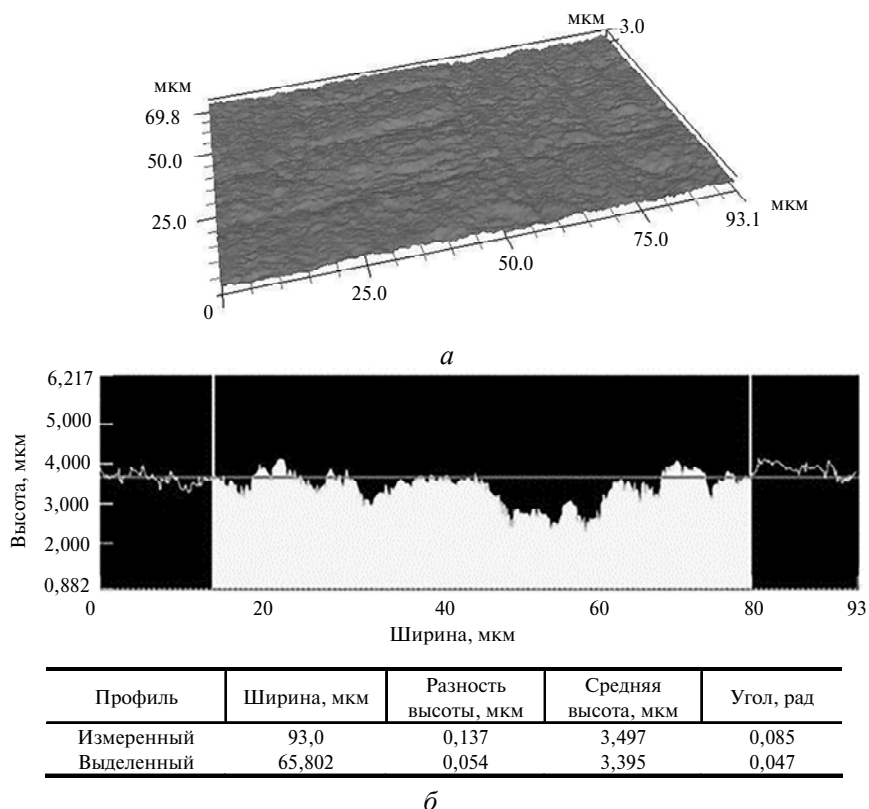


Рис. 9. Покрытие AlN–TiB₂–TiSi₂, отожженное при температуре 1300 °С (серия 3): локальные неоднородности (а), профиль неровностей на поверхности покрытия (б).

Анализ параметров остаточных отпечатков на покрытии выполнен с использованием АСМ (см. рис. 10, б–г). Исследовали эффекты выдавливания (“pile-up”) и/или вдавливания (“sink-in”) материала покрытия вокруг отпечатка индентора. Как видно из рис. 10, г, имеет место небольшое выдавливание материала покрытия вокруг отпечатка индентора, в результате чего реальная площадь контакта оказывается больше расчетной. Учитывая, что глубина вдавливания индентора составляет менее 10 % от толщины покрытия, можно утверждать, что выдавливание не вызвано превышением этого порога.

Для определения изменения концентрации элементов по толщине покрытия, использовали метод времяпролетной вторичной масс-спектрометрии (порог обнаружения ~ 10⁻⁶ % (ат.) [21]). Его применение позволило исследовать состав покрытия по глубине – от поверхности до межфазной границы покрытие–подложка.

Согласно данным, представленным на рис. 11, можно с уверенностью говорить об однородности распределения элементов состава по глубине покрытия. Длительная (> 7 ч) бомбардировка ионами не представляет возможности

распыления покрытия до подложки, что свидетельствует о его большой (> 7 мкм) толщине.

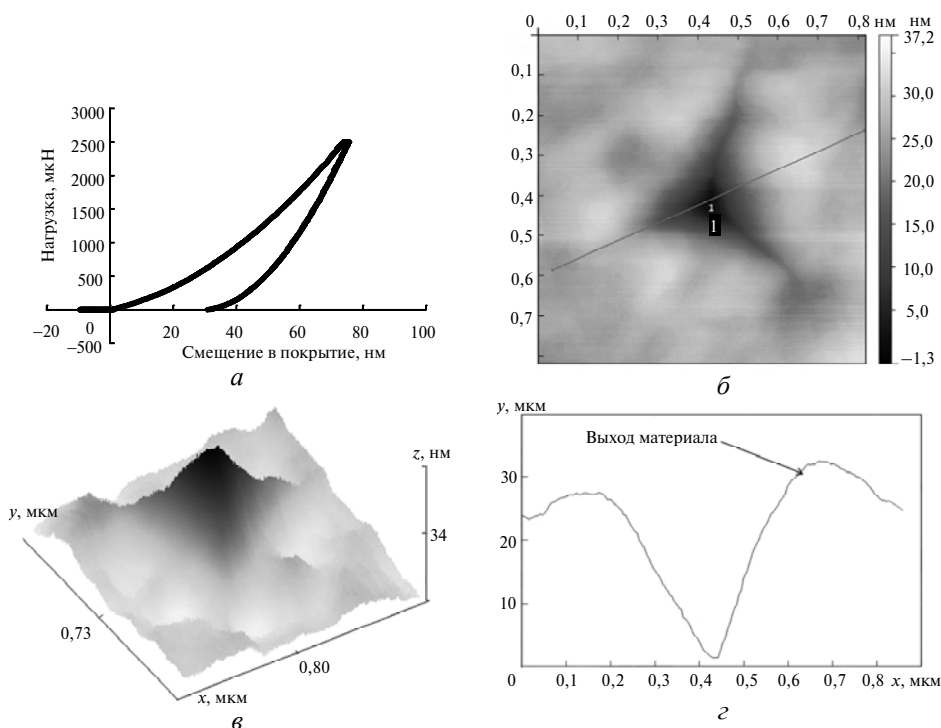


Рис. 10. Результаты наноиндентирования покрытия (Ti, Al, Si, B)N на стальной подложке при максимальной нагрузке 2500 мкН и максимальной глубине проникновения 75,5 нм: кривая нагрузка–смещение (а), АСМ 2D-изображение (б), АСМ 3D-изображение (в) и поперечное сечение (г) остаточного отпечатка.

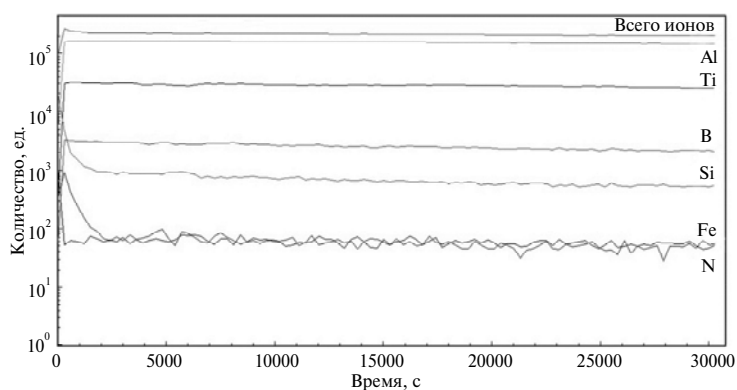


Рис. 11. Профили концентрации элементов в покрытии AlN–TiB₂–TiSi₂ серии 1 в неотожженном состоянии.

Для определения твердости покрытия на разной глубине было выполнено динамическое наноиндентирование, при котором на индентор по синусоидальному закону накладывали нагрузку 10 мН. Как свидетельствуют полученные результаты (рис. 12), твердость покрытия на расстоянии 40–80 нм от поверхности (5–10 % от толщины покрытия) имеет практически одинаковые значения – 17,52–18,35 ГПа. В то же время, отчетливо наблюдается уменьше-

ние твердости покрытия, начиная с расстояния от поверхности 85 нм, что является результатом влияния более мягкой стальной подложки.

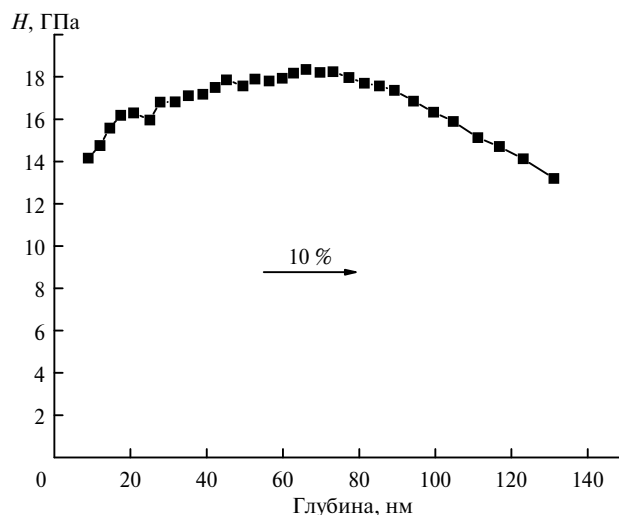


Рис. 12. Изменение твердости покрытия на стальной подложке по его глубине.

Учитывая представленные выше результаты исследований, можно заключить, что многокомпонентные покрытия системы $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$ могут быть эффективно использованы для повышения работоспособности режущих инструментов при обработке сталей и сплавов высокой твердости при резании без охлаждения, когда в зоне обработки имеют место высокие температуры. В качестве примера на рис. 13 представлены результаты испытаний по влиянию скорости резания (температура в зоне резания – 1000–1300 °С) на скорость изнашивания инструментов при точении закаленной стали ШХ15 [19].

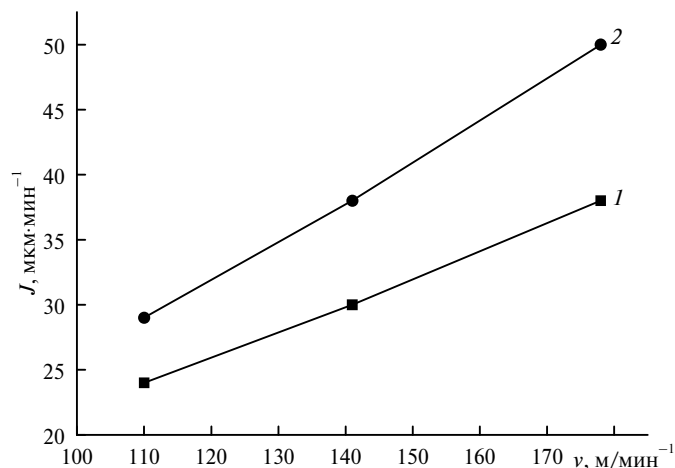


Рис. 13. Влияние скорости резания на скорость изнашивания инструмента при точении ($S = 0,1$ мм/об, $t = 0,2$ мм) закаленной стали ШХ15 (60 HRC): инструмент без покрытия (1) и с покрытием (2).

Как видно, эффективность инструмента с покрытием $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$ возрастает при увеличении скорости резания. В исследованном диапазоне условий резания применение защитного покрытия повышает износостойкость

инструмента в 1,16–1,32 раза. Можно заключить, что наличие на контактных поверхностях инструмента защитного покрытия приводит к изменению физико-химии и механики контактного взаимодействия обрабатываемого изделия и инструмента, обуславливая изменение механизма его изнашивания и повышая эксплуатационные характеристики.

ВЫВОДЫ

Установлено, что при импульсном магнетронном распылении мишени состава $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$ происходит формирование покрытия с аморфоподобной структурой, что является важным фактором обеспечения их функциональных свойств, определяя высокую диффузионную стойкость к внешним воздействиям из-за отсутствия путей легкой диффузии. Поскольку аморфоподобные структуры термодинамически метастабильны, то перспективным направлением их структурной перестройки является отжиг при высоких температурах.

Поверхность защитного слоя, полученного методом импульсного магнетронного распыления мишени $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$, имеет однородную структуру с величиной макрошероховатостей < 1 мкм.

При высокотемпературном воздействии на покрытие (900 и 1300 °С) наблюдается его кристаллизация с образованием кристаллитов размером 11–25 нм. Отжиг при температуре 1300 °С приводит к принципиальному изменению картины дифракционного спектра – основными составляющими покрытия становятся оксид алюминия Al_2O_3 и до 30 % (по объему) остаточного AlB_2 .

Нанокompозитное керамическое покрытие системы $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$ может быть использовано в качестве эффективного защитного покрытия для режущего инструмента, что позволит повысить износостойкость инструмента до 1,32 раза при температуре в зоне резания до 1300 °С [19].

Методом магнетронного розпилення мішені отримано покриття системи $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$. При високотемпературному (900 і 1300 °С) впливі на покриття спостерігається його кристалізація з утворенням кристалітів розміром 11–25 нм. Аморфоподібна структура є перспективною у використанні таких покриттів в якості дифузійних бар'єрів як самостійних елементів, так і контактуючого шару в багатошарових зносостійких покриттях. Використання покриття для ефективного захисту різального інструменту дозволить підвищити його зносостійкість на понад 30 % при температурі в зоні різання до 1300 °С.

Ключові слова: нанокompозитні покриття, магнетронне розпилення, фазовий і елементний склад, мікротвердість, відпалювання.

Using magnetron sputtering method, obtained coatings of $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$ system. When exposed of a high temperature on coating (900 and 1300 °С) is observed crystallize to form a crystallites with size of 11–25 nm. Amorphous-like structure is promising in the use of such coatings as diffusion barriers, in the form as independent elements, and as a contacting layer in multilayer wear resistant coatings. Use of an effective protective coating for cutting tools will improve the tool life to 1.32 times at a temperature in the cutting zone to 1300 °С.

Keywords: nanocomposite coatings, magnetron sputtering, phase and elemental composition, microhardness, annealing.

1. Pogrebnjak A. D., Beresnev V. M. Nanocoatings Nanosystems Nanotechnologies. – Oak Park, IL, US: Bentham Science Publishers Ltd., 2012. – 147 p.
2. Musil J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness // Surf. Coat. Tech. – 2012. – 207. – P. 50–65.

3. Venneman A., Stock H.-R., Kohlscheen J. et al. Oxidation resistance of titanium–aluminium–silicon nitride coatings // *Ibid.* – 2003. – **174**. – P. 408–415.
4. Pogrebnjak A. D., Shpak A. P., Azarenkov N. A., Beresnev V. M. Structures and properties of hard and superhard nanocomposite coatings // *Phys.-Usp.* – 2009. – **52**, N 1. – P. 29–54.
5. Veprek S., Veprek-Heijman M. G. J., Karvankova P., Prochazka J. Possible role of oxygen impurities in degradation of nc-TiN/a-Si₃N₄ nanocomposites // *Thin Solid Films.* – 2005. – **23**, N 6. – P. L17–L21.
6. Pogrebnjak A. D., Shpak A. P., Beresnev V. M. et al. Structure and properties of nano- and microcomposite coating based on Ti–Si–N/WC–Co–Cr // *Acta Phys. Polon. A.* – 2011. – **120**, N 1. – P. 100–104.
7. Ivashchenko V. I., Veprek S., Pogrebnjak A. D., Postolnyi B. O. First-principles quantum molecular dynamics study of Ti_xZr_{1-x}N₍₁₁₁₎/SiN_v heterostructures and comparison with experimental results // *Sci. Tech. Adv. Mater.* – 2014. – **15**, art. 025007.
8. Pogrebnjak A. D., Ponomarev A. G., Shpak A. P., Kunitskii Yu. A. Application of micro- and nanoprobe to the analysis of small-sized 3D materials, nanosystems, and nanoobjects // *Phys.-Usp.* – **55**, N 3. – P. 270–300.
9. Park I.-W., Choi S. R., Suh J. H. et al. Deposition and mechanical evaluation of superhard Ti–Al–Si–N nanocomposite film by a hybrid coating system // *Thin Solid Films.* – 2010. – N 3. – P. 443–448.
10. Jiang N., Shen Y. G., Zhang H. J., Bao S. N., Hou X. Y. Superhard nanocomposite Ti–Al–Si–N films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering // *Mater. Sci. Eng.* – 2006. – **135**, N 1. – P. 1–9.
11. Barshilia H. C., Deepthi B., Rajam K. S. Deposition and characterization of TiAlN/Si superhard nanocomposite coatings prepared by reactive direct current unbalanced magnetron sputtering // *Vacuum.* – 2006. – **81**, N 4. – P. 479–488.
12. Söderberg H., Odén M., Molina-Aldareguia J. M., Hultman L. Epitaxial stabilization of cubic-SiN_x in TiN/SiN_x multilayers // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – **97**, N 11. – P. 114327.
13. Zhang K., Wang L. S., Yue G. H. et al. Structure and mechanical properties of TiAlSiN/Si₃N₄ multilayer coatings // *Surf. Coat. Tech.* – 2011. – **205**, N 12. – P. 3588 – 3595.
14. Nguyen T. D., Kim S. K., Lee D. B. High-temperature oxidation of nano-multilayered TiAlCrSiN thin films in air // *Ibid.* – 2009. – **204**, N 5. – P. 697 – 704.
15. Fukumoto N., Ezura H., Yamamoto K. et al. Effects of bilayer thickness and post-deposition annealing on the mechanical and structural properties of (Ti,Cr,Al)N/(Al,Si)N multilayer coatings // *Ibid.* – 2009. – **203**. – P. 1343–1348.
16. Pogrebnjak A. D., Kravchenko Yu. A., Kislitsyn S. B. et al. TiN/Cr/Al₂O₃ hybrid coatings structure features and properties from combined treatment // *Ibid.* – 2006. – **201**. – P. 2621–2632.
17. Ning L., Veldhuis S. C., Yamamoto K. Investigation of wear behavior and chip formation for cutting tools with nano-multilayered TiAlCrN/NbN PVD coating // *Int. J. Mach. Tool Manuf.* – 2008. – **48**, N 6. – P. 656–665.
18. Погребняк А. Д., Якущенко И. В., Абадяс Г. и др. Влияние параметров осаждения нитридов высокоэнтропийных сплавов (TiZrHfVNb)N на их структуру, состав, механические и трибологические свойства // *Сверхтв. материалы.* – 2013. – № 6. – С. 36–51.
19. Береснев В. М., Торяник И. Н., Соболев О. В. и др. Применение импульсного магнетронного распыления для получения покрытий системы AlN–TiB₂–TiSi₂ // *Журнал техн. физики.* – 2014. – **84**, № 8. – С. 118–122.
20. Григорьева И. С., Мейлихова Е. З. Физические величины: Справ. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
21. Pogrebnjak A. D., Beresnev V. M., Demianenko A. A. et al. Adhesive strength, superhardness, and the phase and elemental compositions of nanostructured coatings based on Ti–Hf–Si–N // *Phys. Solid State.* – 2012. – **54**, N 9. – P. 1882–1890.

Сумской государственный ун-т
 НТУ “Харьковский политехнический ин-т”
 Ин-т материаловедения, Цукуба, Япония
 Ин-т проблем материаловедения
 им. И. Н. Францевича НАН Украины

Поступила 09.07.14