

УДК 538.951:620.3

DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2021_4_49_29

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Д.Г. Пилипцов

Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF LAYERED CARBON COATINGS

D.G. Piliptsov

Francisk Skorina Gomel State University

Аннотация. Методами инструментального индентирования определено влияние режимов термообработки на механические свойства покрытий на основе углерода и композиционных нитридных слоев. Установлено увеличение твердости (Al-TiN) / a-C покрытия до 19,7 ГПа после отжига в вакууме при 400° С. Определены отношения H/E , H^2/E^2 , характеризующие упругие свойства покрытий. Установлено увеличение стойкости к пластической деформации для покрытий, содержащих в своем составе алюминий после термообработки в вакууме. Анализ поведения коэффициентов упругого восстановления η_{IT} , полученных при разных глубинах индентирования, указывает на формирование более однородной объемной структуры и снижение градиента механических свойств по толщине в сравнении с неотожженными покрытиями.

Ключевые слова: углеродные покрытия, нитридные подслои, твердость, модуль упругости, наноиндентирование.

Для цитирования: Пилипцов, Д.Г. Влияние термообработки на механические свойства слоистых углеродных покрытий / Д.Г. Пилипцов // Проблемы физики, математики и техники. – 2021. – № 4 (49). – С. 29–37. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2021_4_49_29

Abstract. The influence of heat treatment modes on the mechanical properties of coatings based on carbon and composite nitride layers has been determined by the nanoindentation. An increase in the hardness of the (Al-TiN) / a-C coating to 19,7 GPa after annealing in vacuum at 400° C was established. The ratios H/E , H^2/E^2 were determined, which characterize the elastic properties of the coatings. An increase in the resistance to plastic deformation for coatings containing aluminum after heat treatment in vacuum has been established. The analysis of the elastic recovery coefficients η_{IT} obtained at different indentation depths indicates the formation of a more homogeneous structure and a decrease in the gradient of mechanical properties along the thickness in comparison with unannealed coatings.

Keywords: carbon coatings, nitride sublayers, hardness, elastic modulus, nanoindentation.

For citation: Piliptsov, D.G. Influence of heat treatment on the mechanical properties of layered carbon coatings / D.G. Piliptsov // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2021. – № 4 (49). – P. 29–37. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2021_4_49_29 (in Russian)

Введение

В последние годы растет научный и коммерческий интерес к разработке и применению покрытий с нанокристаллической или аморфной структурой, сформированных с использованием вакуумных методов [1]–[3]. В зависимости от метода осаждения, химического состава и структуры возможно получать покрытия с высокой твердостью, достигающей значений 50–70 ГПа (например, кубический нитрид бора или алмазные покрытия) [2]–[4]. Однако покрытия с высокой твердостью имеют, как правило, и высокие значения модуля упругости (350–400 ГПа), который существенно снижает эксплуатационные свойства покрытий, осажденных на мягкие подложки. Углеродные покрытия (a-C) характеризуются уникальным набором механических свойств (высокая твердость, износостойкость, химическая стойкость и низкие значения коэффициента

трения) и широко используются в качестве защитных и упрочняющих покрытий [3]. Основные недостатки покрытий данной группы – это низкая адгезия к некоторым типам подложек, хрупкость, наличие высоких внутренних напряжений, а также термоокислительная деструкция, возникающая, в частности, в зоне фрикционного контакта при высокой температуре [5], [6]. Высокая хрупкость покрытий предъявляет дополнительные требования к условиям эксплуатации и конструкции рабочих узлов. Так, при осаждении покрытий на мягкие стальные подложки возможна их сильная пластическая деформация, приводящая к разрушению покрытий с их последующим откалыванием от подложки [7]. Поэтому актуальной является задача снижения модуля упругости при сохранении высоких значений твердости. Для определения перспективы применения разрабатываемых слоев в качестве

покрытий триботехнического назначения совместно с параметрами, характерными для кинетики трения, такими как коэффициент трения и износостойкость, важными являются стойкость к упругой деформации, определяемая как H/E (индекс пластичности) и стойкость к пластической деформации H^3/E^2 . Классификация материалов, согласно значениям данных параметров, позволяет охарактеризовать как структурное состояние, так и оценить износостойкость осажденных покрытий [6]–[8]. Эта закономерность была подтверждена теоретически и экспериментально [7], [9], [10].

Известно, что возникающие в области фрикционного контакта напряжения приводят не только к деформации покрытия, но и к росту температуры, которая активирует фазовые переходы и взаимодействие между элементами в покрытии [11]. Предварительная термообработка покрытий, особенно многокомпонентных, позволяет стабилизировать структуру и значительно уменьшить влияние высоких температур, возникающих при трении, на процессы химического взаимодействия между элементами покрытия [11]–[13].

Термообработка легированных а-С покрытий изменяет фазовый и химический состав углеродной компоненты покрытия и способствует формированию кластеров карбида металла, неоднородно распределенных по объему аморфной углеродной матрицы; регулируя режимы термообработки многослойных композиционных покрытий, возможно изменять толщину диффузного слоя на границе металл/углерод и добиться полного растворения углерода в подслое металла с образованием твердых растворов, что приводит к изменению его механических свойств [10], [13], [14]. Параметры термообработки (температура отжига, длительность, наличие защитной атмосферы) оказывают неоднозначное влияние на структуру и механические свойства многокомпонентных и многослойных покрытий,

активируя формирование не только химических соединений, но и твердых растворов, промежуточные или тернарные фазы которых способствуют снижению внутренних напряжений, повышают трещиностойкость и снижают их хрупкость [3], [4], [14]–[17]. Таким образом, изучение процессов, протекающих при термообработке, и оценка их влияния на механические свойства покрытий на основе нитридов сложного состава и углерода представляется актуальной научной и практической задачей.

Целью данной работы является установление закономерностей влияния условий термообработки на механические свойства покрытий на основе аморфного углерода, осажденного на композиционные нитридные слои.

1 Методика эксперимента

На рисунке 1.1 представлена схема оборудования для осаждения композиционных покрытий.

Покрытия на основе аморфного углерода, содержащие композиционный нитридный (Cu-TiN , Al-TiN , Al-CrN , Cu-CrN , Cu-ZrN и Al-ZrN) подсло, были осаждены в вакууме при парциальном давлении азота $3 \cdot 10^{-2}$ Па. Осаждение композиционных нитридных слоев осуществляли из совмещенных потоков металлической плазмы (метод КИБ) (рисунок 1.1). Углеродная компонента покрытия осаждалась из потока углеродной плазмы, формируемой распылением графитового катода импульсной дугой при частоте 5 Гц и напряжении разряда 350 В.

В качестве подложек использовали полированные пластины монокристалла кремния (100). Перед размещением в вакуумной камере подложки очищали в ультразвуковой ванне в этаноле, а затем промывали в дистиллированной воде. Перед нанесением покрытий проводили очистку подложек аргоновой плазмой с плотностью тока 25 А/м^2 и энергией ионов аргона 150 эВ, генерируемой с помощью ионного источника типа АИДА.

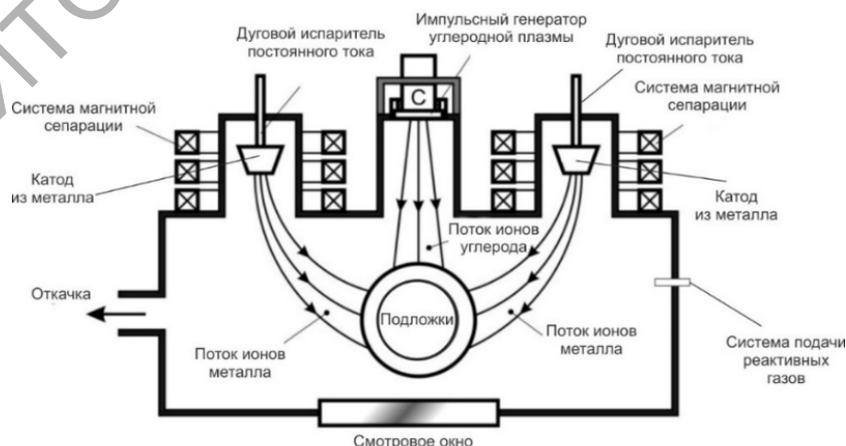


Рисунок 1.1 – Схема вакуумной установки для формирования покрытий на основе углерода, содержащих нитридные слои, легированные металлами

Элементный состав покрытий изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа Stereoscan-360 (Cambridge Instruments, Англия), оснащенного приставкой для проведения рентгеновского микрозондового анализа (AN 10000 Link Analytical, Англия). Спектры были получены с площади 5×5 мкм в семи случайным образом выбранных точках каждого образца. Толщины покрытий лежали в диапазоне $700 \div 850$ нм.

Термообработку покрытий проводили при температурах 400°C и 200°C как в вакууме (Dentamatic 500/Chameleon-MX), при остаточном давлении 8 Па, так и на воздухе (SNOL 8.2/1100). Выбор температуры отжига определялся термостойкостью углеродной компоненты покрытия. Время отжига составляло 60 минут. После отжига образцы остывали вместе с печью, при использовании вакуумной печи остывание происходило при постоянном поддержании пониженного давления.

Механические параметры покрытий (твердость H и модуль упругости E) измерялись методом инструментального алмазного наноиндентирования («НаноСкан 4D» ФГБНУ «ТИСНУМ» г. Троицк, РФ) с использованием алмазного индентора типа Беркович с однократным нагружением и разгрузением в режиме с линейной разверткой прикладываемой силы. С целью обеспечения метрологически достоверных значений измеренных параметров, на каждом образце покрытий проводилось 15 измерений при идентичных условиях нагружения, затем результаты усредняли. Перед началом измерений проводилась калибровка податливости системы и формы индентора на эталонном образце с известным модулем упругости и твердостью (плавленый кварц) [18], [19].

Для характеристики упругих свойств покрытий использовали коэффициент упругого восстановления η_{IT} (%), показывающий относительный вклад изменения формы отпечатка, вызванный упругими свойствами материала и зависящий от способности материала сохранять форму отпечатка, полученного при максимальной нагрузке после отвода индентора от поверхности, и определяемый согласно выражению (1.1)

$$\eta_{IT} = \left(\frac{h_{\max} - \Delta h}{h_{\max}} \right) \cdot 100\%, \quad (1.1)$$

где h_{\max} – максимальная глубина внедрения индентора, получаемая при достижении максимальной нагрузки P_{\max} , нм; Δh – величина полного восстановления, нм.

При высоких значениях η_{IT} исследуемое покрытие характеризуется высоким сопротивлением усталостного разрушения, особенно в циклических режимах нагружения, высокими демпфирующими свойствами, а также способностью материала упруго деформироваться без разрушения [20]. Для исследуемых покрытий коэффициент упругого восстановления определялся при разных нагрузках, а именно: $P_1 = 5$ мН, $P_2 = 15$ мН и $P_3 = 30$ мН, которые обеспечивали максимальные глубины вдавливания порядка 100 нм, 250 нм и 350 нм. Анализ величин, полученных методом наноиндентирования, позволит оценить перспективу трибологического применения покрытий [4], [7]–[9].

2 Результаты и их обсуждение

В таблице 2.1 приведен элементный состав покрытий, осажденных на подслои различного состава.

Согласно таблице 2.1 концентрация основного элемента нитридного слоя (Ti, Zr и Cr) не превышала 35 ат. %. Концентрация легирующего элемента (Cu, Al) достигала 12,8 ат. %. Количество азота в покрытиях позволило достичь максимальной его растворимости с образованием нитридных соединений. В случае малых концентраций азота наблюдается высокая концентрация металлической компоненты, не связанной с азотом, что, согласно [21], значительно снижает эксплуатационные свойства покрытий. При высоких концентрациях азота происходит образование нитридных соединений хрома, титана или циркония, характеризующихся высокой твердостью.

Известно [8], [9], [20], [21], что деформация, а соответственно, развитие трещин и разрушение покрытия при трении, определяются контактной нагрузкой, влияющей на толщину поверхностного деформированного слоя. Приведенные на рисунке 2.1 зависимости изменения глубины индентирования от приложенной нагрузки (кривые нагружения-разгрузки) позволяют установить свойства покрытий на различных расстояниях от поверхности.

Таблица 2.1 – Элементный состав покрытий, осажденных методом КИБ

Покрытие	Al, ат. %	Cu, ат. %	N, ат. %	Ti, ат. %	Cr, ат. %	Zr, ат. %	C, ат. %	O, ат. %
(Cu-TiN) / a-C	–	9,3	14,3	33,4	–	–	41,2	1,8
(Al-TiN) / a-C	10,6	–	11,3	29,5	–	–	46,1	2,5
(Al-CrN) / a-C	11,2	–	13,2	–	30,6	–	43,8	1,2
(Cu-CrN) / a-C	–	10,0	8,3	–	30,7	–	49,4	1,6
(Cu-ZrN) / a-C	–	9,6	15,3	–	–	27,6	45,3	2,2
(Al-ZrN) / a-C	12,8	–	10,7	–	–	31,2	42,5	2,8

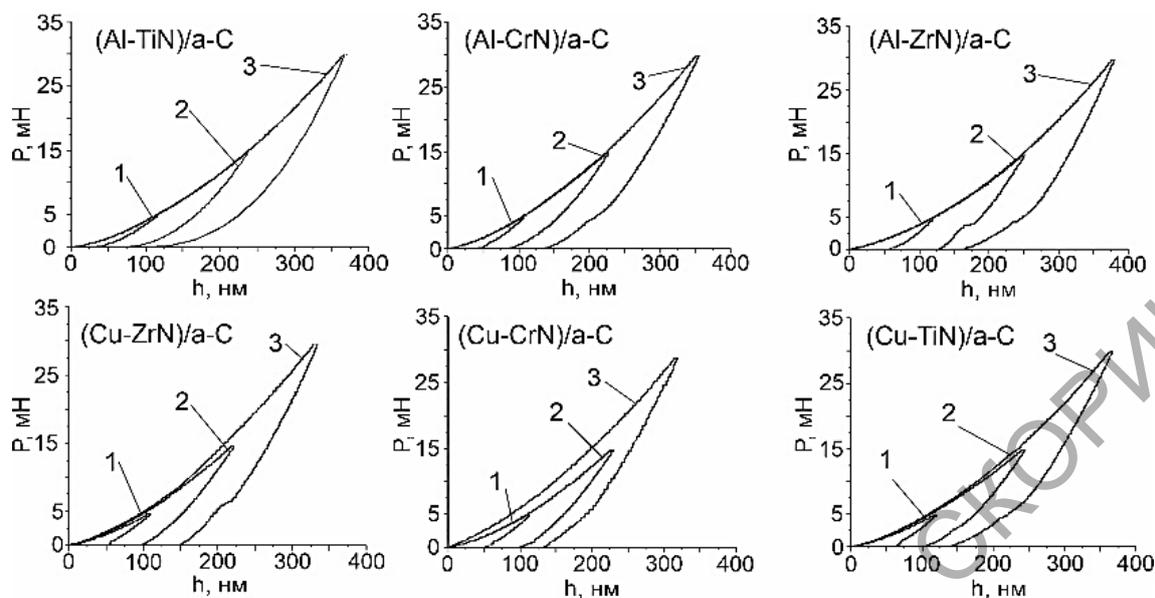


Рисунок 2.1 – Кривые (P–h) индентирования для покрытий при различной нагрузке: 1 – 5 мН, 2 – 15 мН, 3 – 30 мН

Таблица 2.2 – Результаты определения физико-механических свойств, композиционных покрытий сложного состава

Покрытие	H_{cp} , ГПа	E_{cp} , ГПа	H/E	H^3/E^2	η_{IT} , %		
					P_1 , мН	P_2 , мН	P_3 , мН
(Al-TiN) / a-C	16,9±1,1	223,6±15,6	0,08	0,097	67,0	68,2	70,0
(Al-CrN) / a-C	16,3±0,9	227,3±14,9	0,08	0,084	59,0	61,0	63,1
(Al-ZrN) / a-C	15,9±1,3	229,3±16,2	0,07	0,076	54,1	58,0	66,2
(Cu-ZrN) / a-C	14,9±1,9	206,1±13,4	0,07	0,078	50,6	52,0	55,7
(Cu-CrN) / a-C	14,7±1,2	218,6±14,7	0,07	0,066	50,0	54,4	59,2
(Cu-TiN) / a-C	14,9±2,0	207,1±15,3	0,07	0,077	49,0	55,6	58,8

Усредненные механические параметры покрытий приведены в таблице 2.2 и использовались для расчета упругих свойств покрытий. Согласно (1.1) определен коэффициент упругого восстановления η_{IT} покрытий при различных нагрузках на индентор (таблица 2.2).

Для однокомпонентных покрытий на основе аморфного углерода значения H/E находятся в диапазоне 0,08–0,1 (для нитридных TiN, CrN, ZrN покрытий $H/E \approx 0,08$). Введение легирующих металлов в объем композиционного покрытия позволяет уменьшить H/E , тем самым увеличив пластичность покрытий, оказав при этом незначительное влияние на твердость полученных слоев [7]–[9].

Как видно из таблицы 2.2, максимальные значения H^3/E^2 показывают покрытия, легированные алюминием, т.к. алюминий, согласно данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, частично вступил в реакцию с азотом с образованием AlN, снизив при этом концентрацию металлической компоненты, что привело к росту индекса упругого восстановления. Характер кривых индентирования указывает на упругое восстановление области контакта для

Al-TiN/a-C покрытий. Рост значений η_{IT} при больших глубинах индентирования определяется влиянием механических свойств кремниевой подложки [5], [6], [20].

Значения η_{IT} полученных покрытий значительно меньше, чем для алмазоподобных покрытий, величина упругого восстановления которых, согласно [7], сильно зависит от метода получения и находится в диапазоне от 70 до 95%. Характер изменения η_{IT} с ростом глубины внедрения индентора указывает на влияние подслоя нитрида на упругие свойства покрытия, при этом установлено, что для покрытий, содержащих алюминий, наблюдаются более высокие значения данного коэффициента, что связано с формированием прочной карбидно-нитридной матрицы, способной более эффективно рассеивать энергию, приводящую к деформации покрытия под индентором. Для покрытий, осажденных на подслои нитридов, содержащих медь, при малых нагрузках на индентор (глубина индентирования не более 100 нм) наблюдается снижение η_{IT} до 50%, определяемое ростом концентрации металлической компоненты.

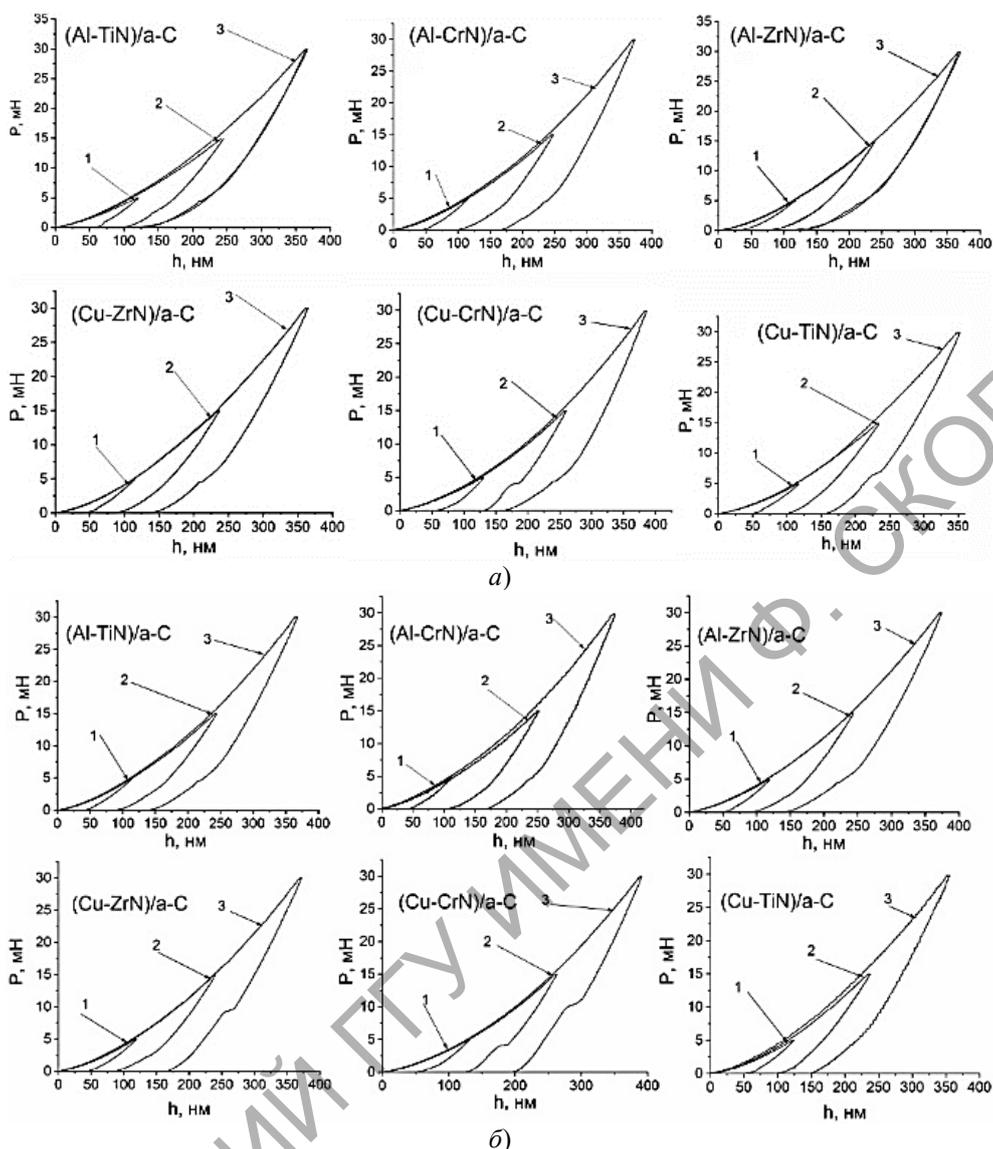


Рисунок 2.2 – Кривые (P–h) индентирования для покрытий после термообработки на воздухе при а) 400° С, б) 200° С (1 – 5 мН, 2 – 15 мН, 3 – 30 мН)

На рисунках 2.2–2.3 представлены результаты индентирования покрытий после проведения термообработки. Приведенные в таблицах 2.3–2.4 данные показывают изменение механических свойств покрытий за счет протекания процессов в верхнем углеродном слое, связанных с термоокислительной деструкцией и формированием диффузионных слоев на границе раздела a-C и $Me_1 - Me_2N$ компонент покрытия.

На рисунке 2.3 приведены P-h диаграммы для осажденных покрытий после термообработки на воздухе.

Результаты обработки кривых индентирования приведены в таблице 2.3. Стоит отметить, что наблюдается изменение формы кривых, в сравнении с рисунком 2.1, а также увеличение их гистерезиса.

Согласно таблице 2.3, при термообработке при 400° С на воздухе наблюдается снижение

твердости покрытий, содержащих композиционный нитридный подслоя легированный медью, что связано с усилением процесса термоокислительной деструкции, приводящей к разрушению и выгоранию углеродной компоненты покрытия и снижению ее толщины [21], [22]. Наблюдаемое снижение η_{IT} для покрытий, содержащих медь, определяется ростом графитовой (sp^2) компоненты в углеродном слое как под воздействием температуры, так и за счет каталитического влияния меди на процессы формирования углеродной фазы с sp^2 гибридизованными связями, которая также являясь химически инертной по отношению к углероду и азоту, находится в объеме покрытия в виде металлических включений [14], [23]. Твердость покрытий, содержащих в своем составе нитридные слои, легированные медью, снижается, что, согласно работе [5], [14], [23], определяется перестройкой структуры углеродной

Таблица 2.3 – Механические свойства покрытий после термообработки на воздухе

Покрытие	H_{cp} , ГПа	E_{cp} , ГПа	H/E	H^3/E^2	η_{IT} , %		
					P_1 , мН	P_2 , мН	P_3 , мН
термообработка при 400° С							
(Al-TiN) / a-C	14,9 ± 1,9	160,1 ± 19,3	0,09	0,131	54,1	58,3	54,2
(Al-CrN) / a-C	15,7 ± 2,6	166,9 ± 18,8	0,09	0,139	41,1	60,2	56,2
(Al-ZrN) / a-C	15,1 ± 2,9	135,1 ± 19,2	0,12	0,188	32,2	34,4	33,7
(Cu-ZrN) / a-C	13,8 ± 2,3	140,6 ± 18,0	0,10	0,132	45,7	44,2	45,4
(Cu-CrN) / a-C	13,6 ± 2,5	153,6 ± 17,2	0,09	0,107	47,7	50,9	44,7
(Cu-TiN) / a-C	14,3 ± 1,8	166,5 ± 17,0	0,09	0,107	39,1	40,4	39,2
термообработка при 200° С							
(Al-TiN) / a-C	15,5 ± 4,2	163,5 ± 18,8	0,09	0,139	41,6	38,8	39,4
(Al-CrN) / a-C	15,9 ± 2,2	162,7 ± 15,4	0,10	0,151	42,7	44,4	46,2
(Al-ZrN) / a-C	14,4 ± 5,3	156,1 ± 19,5	0,09	0,122	44,5	39,3	40,1
(Cu-ZrN) / a-C	14,8 ± 1,9	154,1 ± 16,2	0,09	0,136	39,8	37,6	45,2
(Cu-CrN) / a-C	14,4 ± 1,0	159,1 ± 17,1	0,09	0,117	42,7	48,8	51,2
(Cu-TiN) / a-C	15,0 ± 1,9	164,5 ± 18,6	0,09	0,124	47,1	44,1	42,7

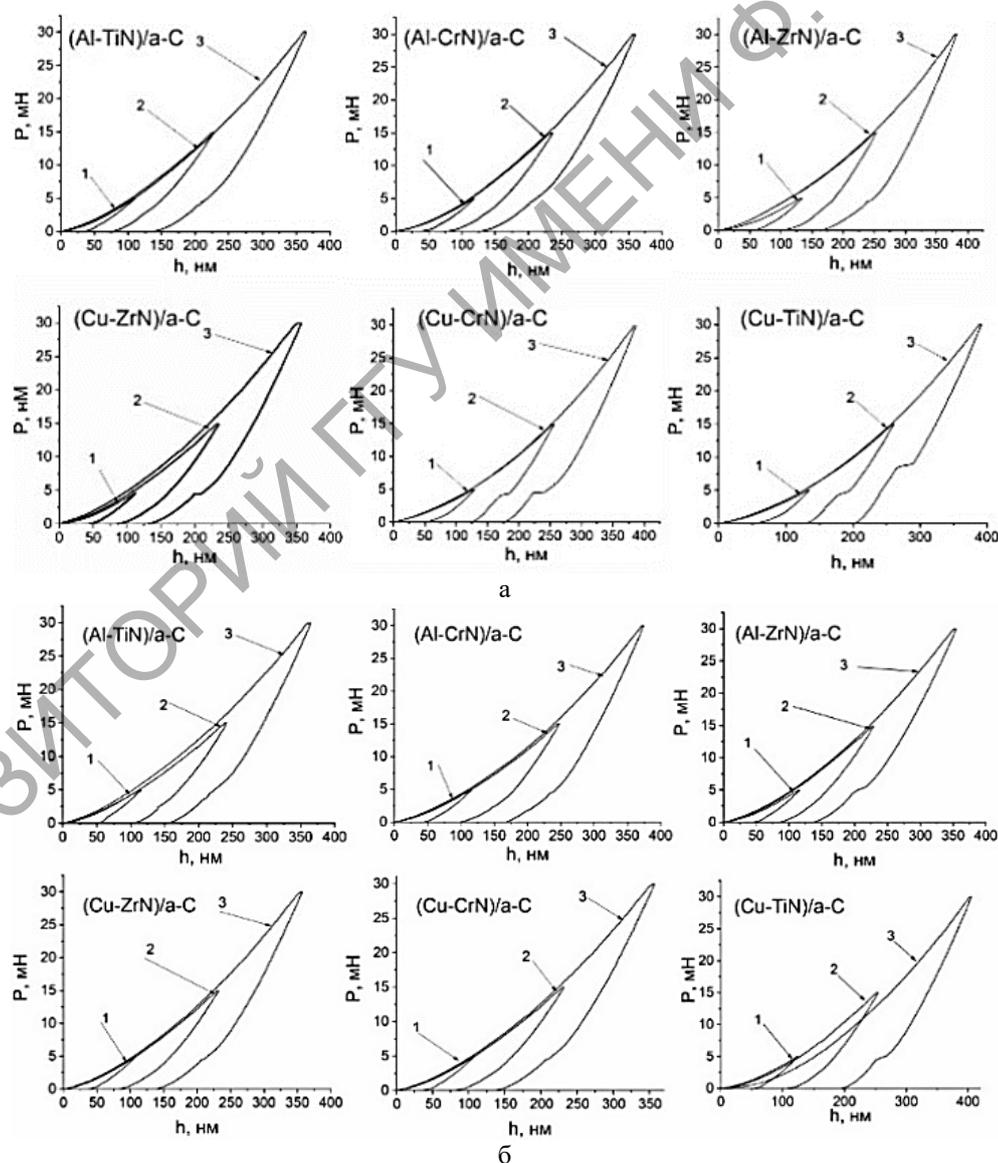


Рисунок 2.3 – Кривые (P–h) индентирования для покрытий после термообработки в вакууме при: а) 400° С, б) 200° С (1 – 5 мН, 2 – 15 мН, 3 – 30 мН)

Таблица 2.4 – Результаты определения механических свойств композиционных покрытий после термообработки в вакууме

Покрытие	H_{cp} , ГПа	E_{cp} , ГПа	H/E	H^3/E^2	η_{IT} , %		
					P_1 , мН	P_2 , мН	P_3 , мН
термообработка при 400° С							
(Al-TiN) / а-С	19,7 ± 3,4	167,5 ± 17,2	0,12	0,274	35,4	36,5	39,7
(Al-CrN) / а-С	18,2 ± 2,1	170,7 ± 19,3	0,12	0,206	38,7	36,4	37,3
(Al-ZrN) / а-С	17,7 ± 2,4	166,9 ± 15,9	0,12	0,198	46,6	43,8	44,5
(Cu-ZrN) / а-С	14,8 ± 3,5	156,1 ± 15,6	0,09	0,133	41,9	37,9	37,2
(Cu-CrN) / а-С	14,5 ± 1,3	152,1 ± 15,6	0,09	0,131	43,7	49,4	46,4
(Cu-TiN) / а-С	13,6 ± 1,5	152,5 ± 17,2	0,08	0,108	44,7	50,9	52,4
термообработка при 200° С							
(Al-TiN) / а-С	15,4 ± 2,4	150,1 ± 22,2	0,10	0,162	46,9	45,0	43,4
(Al-CrN) / а-С	18,0 ± 2,4	166,8 ± 16,5	0,11	0,210	45,1	43,1	42,3
(Al-ZrN) / а-С	14,2 ± 2,5	161,8 ± 17,7	0,08	0,109	42,6	39,9	39,7
(Cu-ZrN) / а-С	14,1 ± 1,9	158,0 ± 18,5	0,09	0,112	39,6	37,5	40,4
(Cu-CrN) / а-С	13,6 ± 1,6	145,8 ± 17,5	0,09	0,119	40,5	37,6	39,8
(Cu-TiN) / а-С	14,5 ± 1,4	151,8 ± 15,7	0,09	0,133	48,6	46,6	48,8

матрицы, заключающейся в увеличении количества и размера Csp^2 кластеров углерода. Изменение значений H^3/E^2 покрытий при нагреве носит не однозначный характер и определяется протеканием химических процессов как на поверхности покрытия, так и в его объёме, приводящих к изменению толщины диффузионного слоя [24].

Температура отжига на воздухе покрытий, содержащих в нитридном слое алюминий, не оказывает существенного влияния на изменение механических свойств. Термодеструкция верхнего углеродного слоя начинается при температуре 200° С, что приводит к снижению его толщины и изменению фазового состава, в частности, возрастанию sp^2/sp^3 отношения (известно [3], [22], [25], что sp^3 компонента покрытия характеризуется более низкой термостойкостью в сравнении с графитовой sp^2), следовательно при измерении твердости и упругости основной вклад на полученные значения оказывает влияние композиционный нитридных подслоев. Как показано в [11], [26], изменение механических свойств углеродных покрытий, содержащих слои алюминия или нитрида алюминия, связано с формированием оксидов алюминия, твердость и механические свойства которого существенно отличаются от алюминия и нитрида.

На рисунке 2.3 представлены P-h диаграммы для осажденных покрытий после проведения отжига в вакууме при разных температурах.

Данные таблицы 2.4 показывают, что термообработка покрытий в вакууме при температуре 400° С приводит к увеличению твердости слоев и снижению модуля упругости в сравнении с неотожжёнными покрытиями. Такое влияние может быть объяснено увеличением кристалличности покрытий и образованием новых фаз за счет диффузии углерода в объём нитридных слоев

и его связывания с атомами металла (алюминия) и азота с образованием тернарных соединений Al-Ti-N [15], [26]. При этом твердость покрытий, содержащих медь, находится на уровне, характерном для неотожжённых слоев (таблицы 2.2 и 2.3).

Твердость покрытий, содержащих алюминий, превышает твердость покрытий, легированных медью (таблица 2.4). Известно [8], [21], [27], что при отжиге углеродных покрытий, легированных карбидообразующими соединениями, происходит увеличение твердости. Повышение твердости (Al-TiN) / а-С и (Al-CrN) / а-С покрытий, при термообработке (400° С) при пониженном давлении происходит из-за восстановления наведенных дефектов и межатомных связей, сформированных на границе раздела слоев.

Покрытия с высокой твердостью и более высокими значениями H/E отношения (содержащие подслои нитридов, легированных алюминием) показывают высокую износостойкость при трении в диапазоне невысоких нагрузок, так как позволяют обеспечить необходимую жёсткость системы «покрытие – подложка», и, несмотря на низкую твердость подложки, перераспределить нагрузку в области контакта. При дальнейшем увеличении нагрузки в области контакта, покрытия с данным набором механических свойств испытывают хрупкое разрушение (определяется высокими значениями η_{IT}). Поэтому снижение значений H/E позволяет увеличить деформацию за счет рассеивания значительной нагрузки, вызывающей эту деформацию. Более мягкие покрытия, содержащие подслои нитридов, легированных медью способны более эффективно снимать возникающие напряжения в области контакта, и, за счет более высокой текучести, показывать более высокую трещиностойкость.

Твердость и модуль упругости, приведённые в таблицах 2.2–2.4, определялись как средние значения результатов индентирования, при этом стоит отметить, что при глубине индентирования, не превышающей 50 нм, значения H достигали значений 28 ГПа, а значения E находились на уровне 300–350 ГПа, что указывает на высокую твердость поверхностного углеродного слоя. С ростом температуры отжига при термообработке на воздухе наблюдалось уменьшение значений твердости и снижение толщины слоя, характеризующегося высоким значениями твердости, что подтверждает протекание процессов термодеструкции углеродного слоя.

Установлено, что независимо от режима термообработки наблюдается увеличение сопротивления пластической деформации (критерий H^3 / E^2) по сравнению с неотожжёнными покрытиями. После термообработки в вакууме при 400°С происходит снижение η_{IT} и разброса его значений в зависимости от глубины индентирования, что подтверждает предположение о формировании более однородной объёмной структуры в сравнении с неотожжёнными покрытиями и снижении градиента механических свойств по толщине.

Влияние термообработки многокомпонентных покрытий на твердость носит не однозначный характер и определяется как снижением размера зерна и образованием более плотных структур, так и протеканием процессов термоокислительной деструкции или образования карбидных соединений с твердостью ниже, чем у углеродной матрицы [17], [21], [27].

Рост H^3 / E^2 отношения для покрытий с низкими значениями индекса упругого восстановления указывает на увеличение трещиностойкости покрытия в зоне трения, тогда как хрупкие покрытия с высоким модулем упругости характеризуются развитием разрушения покрытия в зоне трения, начинающегося с области максимальных контактных нагрузок, и ростом трещин в радиальном направлении, которые при их последующем объединении приводят к откалыванию покрытия, при этом твердые осколки находящиеся в зоне трения, работают как абразив и разрушают поверхность контртела и приводят к увеличению глубины дорожки трения [24].

При легировании твердого нитридного (TiN, ZrN, CrN) покрытия металлом (Cu), который не вступает во взаимодействие как с углеродом, так и азотом, этот металл будет заполнять межзеренное пространство нитридной матрицы и препятствовать движению дислокаций в зоне трения или после термообработки при высокой температуре происходит формирование нанозернистой композитной структуры с повышенным сопротивлением пластической деформации и увеличению твердости за счет эффектов Холла – Петча. Как правило все механизмы разрушения покрытия

основаны на увеличении пластической деформации под действием нагрузки, следовательно для использования покрытий как защитных и износостойких нужно найти баланс между твердостью покрытий и их стойкостью к пластической деформации под действием контактных нагрузок.

Выводы

С использованием вакуумно-плазменных методов осаждены покрытия на основе аморфного углерода, содержащие нитридные слои (TiN, CrN, ZrN), легированные Al, Cu. Методами индентирования определена твердость, модуль упругости и коэффициент упругого восстановления в зависимости от режима термообработки (200°С и 400°С). Показано, что при отжиге покрытий на воздухе при температуре 400°С наблюдается снижение твердости до значений, характерных для нитридного слоя, при этом твердость покрытий, содержащих нитридные слои, легированные алюминием, превышает твердость покрытий, содержащих медь. Установлено увеличение твердости (Al-TiN) / а-С покрытия до 19,7 ГПа при их отжиге в вакууме при 400°С.

Определены индекс пластичности H / E , стойкость к пластической деформации H^3 / E^2 . Установлено увеличение H^3 / E^2 для покрытий, содержащих в своем составе алюминий после термообработки в вакууме. Термообработка покрытий уменьшила разницу значений коэффициентов упругого восстановления η_{IT} , полученных при разных глубинах индентирования, что свидетельствует о формировании более однородной объёмной структуры, снижении градиента механических свойств по толщине в сравнении с неотожжёнными покрытиями.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Boxman, R.L.* Vacuum arc deposition: Early history and recent developments / R.L. Boxman // Proceedings of the XIX International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum (ISDEIV), Xi'an, China. – Xi'an, 2000. – P. 1–8.
2. *Stanishevsky, A.V.* Fabrication, characterization, and postprocessing of cathodic-arc-derived hydrogen-free tetrahedral amorphous carbon / A.V. Stanishevsky // Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials; edited by H.S. Nalwa. – 2001. – 333 p.
3. *Bewilogua, Kl.* History of diamond-like carbon films – From first experiments to worldwide applications / Kl. Bewilogua, D. Hofmann // Surface and Coatings Technology. – 2014. – Vol. 242. – P. 214–225.
4. *Properties of superhard nc-TiN/а-BN and nc-TiN/а-BN/а-TiB₂ nanocomposite coatings prepared by plasma induced chemical vapor deposition* / P. Karvankova [et al.] // Surface and Coating Technology. – 2005. – Vol. 200. – P. 2978–2989.

5. Влияние природы подложки и термообработки алмазоподобных покрытий на их триботехнические свойства / Н.И. Саян [и др.] // Трение и износ. – 2005. – Т. 26, № 2. – С. 182–186.
6. Kalin, M. Differences in the tribological mechanisms when using non-doped, metal-doped (Ti, WC), and non-metal-doped (Si) diamond-like-carbon against steel under boundary lubrication, with and without oil additives / M. Kalin, J. Vizintin // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 515, № 4. – P. 2734–2747.
7. Charitidis, C.A. Nanomechanical and nanotribological properties of carbon-based thin films: A review / C.A. Charitidis // Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – 2010. – Vol. 28. – P. 51–70.
8. Charitidis, C.A. Indentation Hardness Measurements at Macro-, Micro-, and Nanoscale: A Critical Overview / C.A. Charitidis // Tribol. Lett. – 2017. – Vol. 65. – P. 23.
9. Investigating the correlation between nano-impact fracture resistance and hardness / modulus ratio from nanoindentation at 25–500° C and the fracture resistance and lifetime of cutting tools with $Ti_{1-x}Al_xN$ ($x = 0.5$ and 0.67) PVD coatings in milling operations / B.D. Beake [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201. – P. 4585–4593.
10. Leyland, A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behavior / A. Leyland, A. Matthews // Wear. – 2000. – Vol. 246. – P. 1–11.
11. Investigation of high temperature wear resistance of $TiCrAlCN/TiAlN$ multilayer coatings over M2 steel / E.E. Sukuroglu [et al.] // J. of Adhesion Science and Technology. – 2018. – Vol. 32. – P. 1428–1436.
12. Bonding structure and mechanical properties of carbon nitride bilayer films with Ti and TiN interlayer / B. Zhou [et al.] // Surface and Interface Analysis. – 2014. – Vol. 345–346. – P. 460–475.
13. The effect of annealing on mechanical and tribological properties of diamond-like carbon multilayer films / W. Zhang [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2004. – Vol. 13. – P. 2166–2169.
14. Onoprienko, A.A. Structure evolution on annealing of copper-doped carbon film / A.A. Onoprienko, N.I. Danilenko, I.A. Kossko // Thin Solid Films. – 2007. – Vol. 515. – P. 6672–6675.
15. Choe, H.J. Tribological properties and thermal stability of $TiAlCN$ coatings deposited by ICP-assisted sputtering / H.J. Choe, S.-H. Kwon, J.-J. Lee // Surface and Coatings Technology. – 2013. – Vol. 228. – P. 282–285.
16. Wu, W.J. Thermal stability of diamond-like carbon films with added silicon / W.J. Wu, M.H. Hon // Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol. 111. – P. 134–140.
17. Characterisation of thermally annealed diamond like carbon (DLC) and silicon modified DLC films by Raman spectroscopy / A.A. Ogbu [et al.] // Physica B. – 1999. – Vol. 269. – P. 335–344.
18. Oliver, W.C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.C. Oliver, G.M. Pharr // J. of Materials Research. – 1992. – Vol. 7. – P. 1564–1583.
19. BS EN ISO 14577-2:2015. Metallic materials. Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Verification and calibration of testing machines.
20. Головин, Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел, в субмикробемах, тонких приповерхностных слоях и тонких пленках (обзор) / Ю.И. Головин // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, № 12. – С. 2113–2142.
21. Leyland, A. Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings / A. Leyland, A. Matthews // Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 177–178. – P. 317–324.
22. Рогачев, А.В. Триботехнические свойства композиционных покрытий, осаждаемых вакуумно-плазменными методами / А.В. Рогачев // Трение и износ. – 2008. – Т. 29, № 3. – С. 285–292.
23. Structure and optical properties of Cu-DLC composite films deposited by cathode arc with double-excitation source / B. Zhou [et al.] // Diamond & Related Materials. – 2016. – Vol. 69. – P. 191–197.
24. Structure, mechanical and tribological properties of Ti-doped amorphous carbon films simultaneously deposited by magnetron sputtering and pulse cathodic arc / M.Y. Ming [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2017. – Vol. 77. – P. 1–9.
25. Thermal stability evaluation of diamond-like nanocomposite coatings / W.J. Yang [et al.] // Thin Solid Films. – 2003. – Vol. 434. – P. 49–54.
26. Buyanovskii, I.A. Application of titanium nitride and titanium aluminonitride as intermediate layer for diamond-like coatings of steel parts / I.A. Buyanovskii, V.D. Samusenko, V.A. Levchenko // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2020. – Vol. 996. – P. 012008.
27. The Structure and Properties of Bilayer Carbon Films with Various Layer Thickness / Y. Liu [et al.] // Materials Performance and Characterization. – 2021. – Vol. 10, № 1. – P. 585–593.

Поступила в редакцию 15.10.2021.

Информация об авторах

Пилипов Дмитрий Геннадьевич – к.т.н., доцент