



БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ЦЕНТРАЛНА ЛАБОРАТОРИЯ ПО ПРИЛОЖНА ФИЗИКА

СТЕФАН ДИМИТРОВ КОЛЧЕВ

**РАЗРАБОТВАНЕ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА ИЗНОСОУСТОЙЧИВИ
НАНОКОМПОЗИТНИ ПОКРИТИЯ С МОДУЛИРАН СЪСТАВ ЗА
МНОГОФУНКЦИОНАЛНИ ПРИЛОЖЕНИЯ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

за присъждане на образователна и научна степен „ДОКТОР”
Професионално направление: 4.1. “Физически науки” докторска програма
„Физика на кондензираната материя“

Научен ръководител: проф. Лиляна Колаклиева

Научно жури:

Проф. дфн Иван Иванов (ИЕ-БАН)

Проф. Пламен Стефанов (ИОНХ-БАН)

Проф. Богдан Рангелов (ИФХ-БАН)

Проф. дфн Тинко Ефтимов (ЦЛПФ, БАН)

Доц. д-р Стефан Вълков (ИЕ-БАН)

Пловдив

2025 г.

Структура и обем на дисертацията:

Настоящата работа се състои от

I. ВЪВЕДЕНИЕ

ГЛАВА 1. МАТЕРИАЛИ, МЕТОДИ ЗА НАНАСЯНЕ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА ПОКРИТИЯ

II. МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

ГЛАВА 2. ЕМПИРИЧНА БАЗА НА ИЗСЛЕДВАНЕТО

III. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

ГЛАВА 3: РЕЗУЛТАТИ ОТ ИЗСЛЕДВАНЕ НА МОРФОЛОГИЯ, ЕЛЕМЕНТНА КОНЦЕНТРАЦИЯ, ФАЗОВ СЪСТАВ И ФОРМИРАНИ ХИМИЧНИ СЪЕДИНЕНИЯ НА НАНОКОМПОЗИТНИ ПОКРИТИЯ TiAlSiN-AlSiN С МОДУЛИРАН СЪСТАВ

ГЛАВА 4: РЕЗУЛТАТИ ОТ ИЗСЛЕДВАНЕ НА МЕХАНИЧНИ И ТРИБОЛОГИЧНИ СВОЙСТВА НА НАНОКОМПОЗИТНИ ПОКРИТИЯ TiAlSiN-AlSiN С МОДУЛИРАН СЪСТАВ

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ОБОБЩЕНИЕ НА РЕЗУЛТАТИТЕ ОТ РАБОТАТА ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

ИЗВОДИ И ПОСТИГНАТИ РЕЗУЛТАТИ В ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Библиография – списък с публикациите, върху които е изграден дисертационният труд

Използвана литература

Изложена е на 127 страници.

Цитирани са 250 източника, съдържа 64 фигури и 16 таблици.

I. ВЪВЕДЕНИЕ

Актуалност на темата

Обект на дисертационния труд е изследване на механичните и трибологични свойства, морфология, състав и структура на твърди и свръхтвърди тънки слоеве (покрития), нанесени върху метални повърхности чрез PVD технологии. Нанасяне на PVD покрития е ефективен метод за подобряване на повърхностните свойства като: твърдост, износоустойчивост, корозионна устойчивост и термична стабилност. Основни области на приложение на PVD покритията са индустрията, медицината и бита. Сред изброените най-голямо индустриално приложение покритията имат в металообработващата промишленост, автомобилостроенето и самолетостроенето.

Създаването на нови покрития е непрекъснат процес, тъй като с развитието на индустрията непрекъснато нараства необходимостта от нови многофункционални покрития с подобрени свойства. Това определя тематиката на дисертационния труд като изключително актуална в два аспекта: 1) научен, свързан с разработването и изследването на нови функционални материали за покрития; и 2) иновативен, отнасящ се до техния трансфер в индустриални приложения.

Състояние за изследванията по проблема

Настоящият дисертационен труд е фокусиран върху разработването на износоустойчиви нанокompозитни покрития за многофункционални приложения, което е свързано с решаване на следните проблеми:

- Постигане на твърдост от порядъка на 40 GPa и по-голяма (свръхтвърдост);
- Съчетаване на свръхтвърдост с голяма еластичност;
- Стабилност на механичните и трибологични свойства при високи температури.

Посочените проблеми произтичат от нуждите на съвременната индустрия и са пряко свързани със създаването и изследването на нови материали за модифициране на повърхности. Изследванията на TiAlN и CrAlN покрития показват, че въпреки подобрените им механични и трибологични свойства тяхната термична стабилност е лимитирана до температури от порядъка на 800 °C. Наличието на Si като част от твърд разтвор и/или аморфна фаза в четворните TiAlSiN и CrAlSiN подобрява свойствата им в резултат на формиращата се нанокompозитна структура изградена от TiAlN или CrAlN нанокристали, вградени в аморфна Si₃N₄ матрица. Тази структура на покритията води до повишение на твърдостта до свръхтвърдост (> 40 GPa), и подобрява устойчивостта на окисление над 900 °C. Основен недостатък на тези покрития е тяхната крехкост, което

ограничава приложението им в индустрията. Причина за повишената твърдост (H) в покритията в повечето случаи са остатъчни напрежения на натиск, възникващи вследствие на характерната за повечето технологии йонна бомбардировка по време на отлагане. Известно е, че наличието на напрежения понижава якостта, и респективно намалява износоустойчивостта [1]. Следователно, за да отговарят на изискването за многофункционалност покритията трябва да притежават подходяща структура и състав, които да осигурят голяма устойчивост на еластична деформация, съчетана с голяма устойчивост на пластична деформация и повишено еластично възстановяване след премахване на приложеното върху тях натоварване (We).

Като алтернативен подход за постигане на многофункционалност е предложена многослойна структура, изградена от периодично редуващи се подслоеве с определена дебелина. По този начин се изгражда архитектура с вариращи структура и състав на различните подслоеве, комбинираща желаните свойства на покритието. Голяма част от проучванията показват, че комбинацията на по-твърд с по-елатичен слой в състава на многослойните покрития водят до постигане на голяма твърдост и якост, чрез отклоняване на пукнатини през интерфейсните зони, причинявайки разсейване на енергия без разрушаване на покритието.

Основен проблем при многослойните покрития е намалената устойчивост при високи температури (800 °C – 900 °C), което ограничава тяхното приложение. При високи температури настъпва понижение на твърдостта в резултат на релаксация на стреса на интерфейсите. Също така, високата температура стимулира интердифузията в периодите и между тях, което води до намаляване на твърдостта и влошаване на механичните свойства.

Анализът на състоянието на изследванията показва, че до момента съществуват два подхода за решаване на проблемите, свързани със свойствата на покритията за модифициране на повърхността и тяхната многофункционалност. Чрез единия подход, в резултат на формиране на наноструктура се постига свръхтвърдост и температурна устойчивост, но все още не е преодоляна тяхната крехкост, т.е. малка еластична устойчивост. При втория подход, чрез мултислойна структура се подобрява еластичната устойчивост на външни въздействия при сравнително висока твърдост, но с повишаване на температурата тази твърдост се понижава поради релаксация на напреженията на интерфейсите, които са генезиса на повишената твърдост.

Физичните основи за формиране на трърди покрития са подробно описани в Глава 1. Материали, методи за нанасяне и изследване на покрития.

Цел и задачи

Целта на настоящия дисертационен труд е като се имат предвид постигнатите резултати при подходите на нанокomпозитна структура и многослойна архитектура, чрез модулиране състава на покритието, да се разработи и изследва свръхтвърдо покритие за модифициране на повърхности, съчетаващо подобрени механични и трибологични свойства, стабилно при високи работни температури, което да позволи многофункционални индустриални приложения.

За постигането на тази цел бяха поставени следните задачи:

1. Избор на елементен състав и разработване на архитектурата на покритието.
2. Разработване и оптимизиране на технологията за нанасяне на покритието.
3. Изследване на структурата и състава на разработеното покритие.
4. Изследване на механичните свойства на оптимизираното покритие.
5. Изследване на трибологичните свойства на оптимизираното покритие.
6. Изследване на температурната устойчивост на механичните и трибологични свойства на оптимизираното покритие.

II. МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

Глава 2. ЕМПИРИЧНА БАЗА НА ИЗСЛЕДВАНЕТО

2.1 Изготвяне на образците

За субстрати, върху които да бъдат нанесени покритията са използвани два вида образци в зависимост от вида на изследването.

✓ Морфологията, съставът и структурата на покритията бяха изследвани върху квадратни пластини с размери 10x10 mm и дебелина 1mm от неръждаема стомана (SS DIN 1.4401).

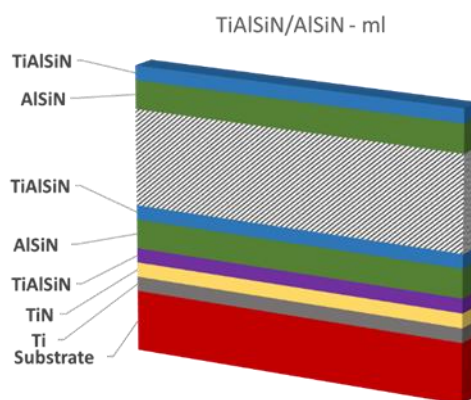
✓ За изследване на дебелината на отложените покрития, механичните им (твърдост, модул на еластичност, устойчивост на еластични и пластични деформации, адхезия) и трибологични (износоустойчивост) свойства са изготвени дискове (купони) с диаметър Ø 20 mm и дебелина 5 mm от бързорезна инструментална стомана (HSS DIN 1.3343).

2.1.1 Избор на състав на нанокomпозитни покрития с модулиран състав

На базата на най-актуалните области на приложимост, а именно: пробивни, пресоващи и режещи инструменти, както и споменатата вече комбинацията на по-твърд с по-елатичен слой в състава на многослойните покрития, определиха избора на TiAlSiN и AlSiN за подслоеве във функционалната структура на многослойните покрития.

2.1.2 Архитектура на нанокomпозитни покрития с модулиран състав

Архитектурата на покритията включва: контактен титанов слой, предназначен да осигури добра адхезия към подложката. След този слой се нанася междинен TiN слой, последван от градиентен TiAlSiN слой, чрез който се осигурява плавен преход до четирикомпонентния състав. Мултислойната структура стартира с първи функционален подслой AlSiN, последван от функционален подслой TiAlSiN. Така формираните структури съдържат период на модулация AlSiN/TiAlSiN като последният (top) слой е по-твърдият нанокomпозитен TiAlSiN (Фигура 2.1.2-1).



Фигура 2.1.2-1 Схема на архитектурата на многослойни TiAlSiN/AlSiN покрития.

За да се изследва влиянието на периода на модулация върху свойствата на разработваните нанокomпозитни многослойни структури бяха отложени две групи покрития. При едната група покритието се състои от 3 периода (ml3-TiAlSiN/AlSiN) тъй като това е минималният брой периоди на модулация, за да се проявят предимствата на мултислойната архитектура. За втората група беше избран период на модулация 30 (ml30-TiAlSiN/AlSiN), достатъчно голям спрямо първата група, за да се изявят ефекти, свързани с по-големия брой интерфейси в структурата.

2.1.3 Предварителна подготовка на образците

Подготовката на образците се състои от химическо почистване и последващо почистване във вакуумната камера.

Химическото почистване се състои от: обезмасляване в ултразвукова вана в разтвор на алкален обезмаслител на „Borer Chemie“, Швейцария при 60 °C за 10 min; обилно измиване в дестилирана вода; изваряване в изо-пропилов спирт 2 пъти по 5 min и изсушаване в сушилнен шкаф при температура 120 °C във вакуум.

Почиштането във вакуумната камера се извършва преди всеки работен процес и е неизменна технологична стъпка предшестваща отлагането на всяко покритие. Образците бяха подложени на три последователни вида очистка: термична, почистване в тлеещ разряд и очистка с метални йони.

✓ Термично почистване - изпомпване на вакуумната камера до достигане на начален вакуум 2×10^{-5} mbar; нагряване в ръчен режим за 2 часа при температура на задание 510 °C. Паралелно с нагряването във вакуумната камера се натица аргон 6 sccm, за да се запълнят повърхностните пори с инертен газ.

✓ Почистване в тлеещ разряд за 10 min – увеличава се потокът на натичаният аргон до 176 sccm и се подава високо напрежение от 750 V към карусела (катод) и допълнителен електрод (анод). Формираният тлеещ разряд протича при пълно газово налягане в камерата 6×10^{-2} mbar.

✓ Почистване с метални йони за 7 min 35 sec - запалване на титановият изпарител и повишение на тока през изпарителя на $I_{Ti} = 91$ A. Подаване на напрежение на карусела $U_B = 1000$ V. Пълното газово налягане в камерата е 4×10^{-3} mbar. Очистката с метални йони води до отстранение на замърсявания от повърхността и имплантация на йоните в известна дълбочина с цел повишение на адхезията на нанасяното покритие.

2.2 Нанасяне на нанокomпозитни покрития с модулиран състав

2.2.1 Използвано оборудване за нанасяне на нанокomпозитни покрития с модулиран състав

Нанасянето на покритията се извърши във вакуумна система Platis 80, снабдена с два LARC® (Lateral Rotating Cathode) катода. LARC® катодите са разработени от SHM съвместно с компанията PLATIT (Швейцария).

2.2.2 Разработена технология за нанокмползитни покрития с модулиран състав

За да се разработи технологията на многослойните покрития и се изчисли скоростта на израстване на функционалните слоеве, се отложиха референтни еднослойни покрития sl-TiAlSiN и sl-AlSiN . Продължителността на процеса по нанасяне на sl-TiAlSiN беше 172 min и се измери дебелина на отложеното покритие 3140 nm (3.14 μm). Продължителността на процеса за олагане на sl-AlSiN беше 259 min, а отчетената дебелина е 3390 nm (3.39 μm). Тези резултати определиха скорости на израстване при описаните технологични условия 18.26 nm/min и 13.10 nm/min, съответно за покритията TiAlSiN и AlSiN .

Предвид получените скорости на израстване и определените изисквания за създаване на 3 и 30 периодни многослойни покрития се определиха времената за отлагане на всеки функционален подслой във многослойните структури. Така при запазване на всички останали технологични параметри на отлагане в ml3-TiAlSiN/AlSiN покритие времето за отлагане на подслое TiAlSiN беше с продължителност 1400 sec с очаквана дебелина на подслоя 400 nm, а подслоя AlSiN се отлагаше за 3700 sec като неговата очаквана дебелина е 800 nm. За $\text{ml30-TiAlSiN/AlSiN}$ покритие времето за отлагане на TiAlSiN беше 140 sec с очаквана дебелина на подслоя 40 nm, а за AlSiN 370 sec с очаквана дебелина на подслоя 80 nm.

2.2.3 Технологични параметри на процеса на отлагане при катодно-дъгово изпарение

Както еднослойните, така и многослойните покрития се нанесоха в азотна атмосфера (99,9999%) като потока на натичаният реактивен газ се контролираше посредством контролер настроен на зададена стойност на работното налягане от 4×10^{-2} mbar (4 Pa). Покритието TiAlSiN е нанесено при едновременно изпарение от двата катода като токът на всеки от тях е $I_{\text{Ti}} = 130$ A и $I_{\text{AlSi}} = 130$ A и опорно напрежение приложено към субстратите $U_{\text{B}} = -45$ V. Покритието AlSiN е нанесено при ток на катода $I_{\text{AlSi}} = 160$ A и $U_{\text{B}} = -90$ V. Основните параметри на нанасяне на двете многослойни структури са представени в Таблица 2.2.3-1.

Използвани означения:

- ✓ U_{B} – опорно напрежение подавано на карусела;
- ✓ I_{Ti} – големина на тока протичащ през титановият катод;
- ✓ I_{AlSi} – големина на тока протичащ през сплавения алуминий-силиций катод;
- ✓ S_{Ar} – поток на натичаният в камерата аргон;
- ✓ P – налягане във вакуумната камера по време на отлагане на покритията.

Таблица 2.2.3-1 Параметри на отлагане на ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN

Покритие	Слой	I _{Ti} [A]	I _{AlSi} [A]	U _b [V]	P [mbar]	t [min]	d [nm]
ml3-TiAlSiN/AlSiN	TiAlSiN	130	130	- 45	4 x 10 ⁻²	23min 20sec (1400sec)	400
	AlSiN	-	160	- 90	4 x 10 ⁻²	61min 40sec (3700sec)	800
ml30-TiAlSiN/AlSiN	TiAlSiN	130	130	- 45	4 x 10 ⁻²	2min 20sec (140sec)	40
	AlSiN	-	160	- 90	4 x 10 ⁻²	6min 10sec (370sec)	80

Зададената температура по време на нанасяне на покритието беше 500 °C. Като непосредствено след всеки процес се извърши отгряване на образците за 2 часа, при температура на задание 525 °C в азотна среда, за да завърши формирането на нанокompозитната структура.

2.3 Оборудване и методики за изследване на нанокompозитни покрития с модулиран състав

2.3.1 Определяне на дебелина

Дебелината на отложените покрития се определи чрез микроабразивен метод на апаратура Calotest compact CAT2 (Anton Paar, Graz, Austria). Диаметърът на използваното стоманено топче е 20 mm, а размерът на зърната на абразивната суспензия е 0.5 µm. За наблюдение на формирания след износването кратер, се използва оптичен микроскоп (Anton Paar Tritec SA, Corcelles, Switzerland) с увеличение x100–500, оборудван с цифрова камера.

2.3.2 Изследване на механичните свойства

Изследването на механичните свойства, включващо определяне силата на адхезия на покритията към субстрата, коефициента на триене спрямо диамантен индентор, както и измерване на нанотвърдост и модул на еластичност се извърши на апаратура Compact Platform CPX (CSM Instruments, Anton Paar, Graz, Austria). Оборудването разполага с модул за микро скрач тест (MST), модул за наноиндентация (NHT) и оптичен микроскоп със CCD камера.

MST модулет е окомплектован със сферичен Rockwell C диамантен индентор с радиус при върха 200 µm. Адхезията на покритията е изследвана при прогресивно нарастваща сила на натиск, приложена в линеен режим в диапазона 1 – 30 N; дължина на отместване на образца спрямо индентора 3 mm; скорост на натоварване 1 N/min;

чувствителност на детектора за акустични емисии 9; отчитане на дълбочината на проникване на индентора по дължина на следата Pd. Характерът на получените повреди е оценен чрез наблюдение с оптичния микроскоп.

Наноиндентирването на образците се извърши на NHT модула, оборудван с триъгълна диамантена пирамида (тип Berkovich), позволяващ интервал на натоварване от 10 до 500 mN. Твърдостта и модулът на еластичност се изчислиха от получените криви на натоварване и разтоварване по метода на Oliver-Pharr [2].

2.3.3 Оценка на топографията на повърхността, състава и структурата на покритията

Повърхностите и напречните сечения на разработените покрития бяха характеризирани чрез Сканиращ електронен микроскоп SEM Hitachi SU5000, Japan, оборудван с W/ZrO Шотки емитер на електрони. Микроскопът е оборудван с детектори, отчитащи вторични електрони (SE); обратно разсеяни електрони (BSE) и излъчените от пробата характеристични рентгенови лъчи (EDS by Thermo Scientific, Madison, WI, USA).

За наблюдение на структурата на израстване, формирания период на модулация на многослойните структури и разпределение на елементният състав на покритията по дълбочина е изготвен напречен срез на образците чрез апаратурата Hitachi IM4000.

Формиране на напречни срезове в образците бе осъществено при следните зададени параметри: напрежение на разряд Udis = 1.5 kV; ускоряващо напрежение Uacc = 6 kV; поток на натичания във вакуумната камера газ Ar = 0.1 sccm; ъгъл на завъртане на държача, върху който е монтиран образца swing = $\pm 30^{\circ}$; скорост (обороти) speed = 30 reciprocations/min. Бе зададено време за формиране на напречен срез от 4 часа, за да се образува срез през цялата дебелина на пластините.

Химичният състав на разработените покрития се изследва чрез XPS анализ в лабораторията по „Електронна спектроскопия на твърди повърхности“ към Институт по Обща и Неорганична Химия. Поради голямата твърдост на разработените покрития беше невъзможно да се направи дълбочинен профил, поради което е изследван само съставът на повърхността. XPS анализът извършен на електронен спектрометър AXIS Supra (Kratos Analytical Ltd., Manchester, UK), използвайки AlK α радиация с фотонна енергия 1486.6 eV. Енергийното калибриране се извършва чрез регулиране на C1s линията на адсорбираните случайни въглеродороди до 284.6 eV. Свързващите енергии бяха определени с точност от ± 0.1 eV, а деконволюцията на пиковите се извърши със софтуер за обработка на данни ESCApeTM, Kratos Analytical Ltd.

Формираната кристална структура, както и нейната ориентация на кристален растеж на отложените покрития се изследваха в лабораторията по „Кристалохимия на композитни материали“ към Институт по Обща и Неорганична Химия. Рентгеноструктурният анализ е извършен на дифрактометър Bruker D8 Advance (Bruker AXS Advanced X-ray Solutions GmbH, Karlsruhe, Germany) използващ CuK α радиация и детектор LynxEye. Бяха снети рентгенови дифракционни спектри в диапазона от 10 до 900 2 θ в стандартна фокусираща геометрия на Bragg-Brentano. Фазовият състав се определи чрез софтуер Diffracplus EVA и база данни ICDD-PDF2. Параметрите на

елементарната клетка и размера на кристалите на фазите бяха определени чрез програмата Thoras-4.2.

2.3.4 Изследване на трибологичните свойства

Трибологичните свойства на разработените покрития бяха изследвани чрез трибометър Bruker UMT TriboLab (Bruker Nano Surfaces Division, San Jose, USA) посредством метод “сфера върху диск” (ball/pin on disk) като за контра тяло е избрана сфера от Корунд (Al_2O_3).

Извършени са 2 серии изследвания, включващи покритията: ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN. Образуваните следи от износване са изследвани с помощта на оптична микроскопия. За всяко от покритията бяха проведени по 4 броя тестове: Всяка серия включваше отложени покрития (AD) и покрития третирани термично при 700 °C; 800 °C и 900 °C. Изследването е проведено при нормално натоварване на контра тялото 5 N, ъглова скорост на въртене на образците 150 RPM, брой цикли 10 000, радиус на формираната следа 2 mm, продължителност на всеки тест 4000 sec (≈ 67 min), изминато разстояние 125.6 m.

Тестовите бяха извършени при условия на сухо триене на въздух и стайна температура (24 ± 2 °C) с относителна влажност 30 ± 2 %.

Степента на износване (K) се определи от уравнението на Арчард [3]:

$$K = \frac{V}{F_n \cdot S}, \quad (1)$$

където V е износеният обем от покритието, F_n е приложената сила към образца и S – изминатият път на образца спрямо контра тялото.

За определяне на износения обем бе използвано уравнението [4]:

$$V = \frac{Pd}{6W} (3Pd^2 + 4W^2) 2\pi r, \quad (2)$$

в което Pd е максималната дълбочина на следата на износване, W е ширината и r е радиусът на следата.

Дълбочината и ширината на износване са определени от профила на следата. За по-голяма точност на определяне на обема на следата на износване, профилът е определен в 4 участъка от формираните пътеки, разположени на 90 ° един спрямо друг. Определянето им се извърши на апаратурата Compact Platform CPX като за целта се проследи напречно формираната следа от износване и равни части от прилежащите повърхности, разположени от двете страни на следите. MST (micro scratch test) модулът се използва в режим „prescan“ с постоянно натоварване от 0.03 N, което не нарушава морфологията на следата. Скоростта на движение на образца спрямо индентора е 0.1 mm/min.

2.3.5 Изследване на термична стабилност

Термичната стабилност на разработените покрития се изследва в тризонна съпротивителна пещ, позволяваща високотемпературни тестове в аргонова среда – Фигура 2.3.5-1. Тризонната конструкция осигурява област на отгряване, в която температурата флукутира с ± 1.0 °C. Тестът се провежда в среда на аргон (99.9999%) , чийто поток се регулира с ротаметър. За да се предотврати обратно натичане на въздух в

тръбата през изхода на работния газ, в нея се поддържа слабо завишено налягане чрез барбутър с глицерин, монтиран на изхода.

Изследването се извърши в температурния интервал 700°C - 900°C в продължение на 2 часа. След третирането образците изстиват в поток на аргон в кварцовата тръба до стайна температура.

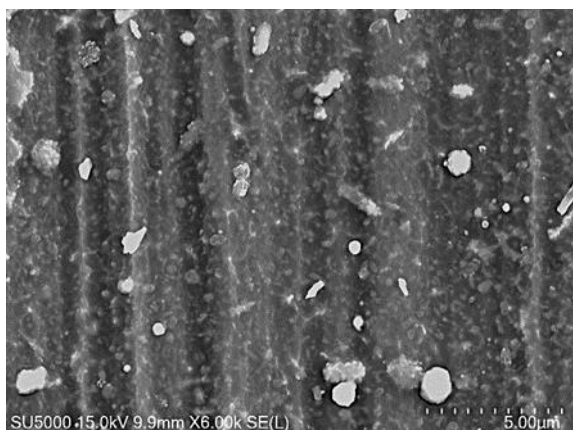
III. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Глава 3. РЕЗУЛТАТИ ОТ ИЗСЛЕДВАНЕ НА МОРФОЛОГИЯ, ЕЛЕМЕНТНА КОНЦЕНТРАЦИЯ, ФАЗОВ СЪСТАВ И ФОРМИРАНИ ХИМИЧНИ СЪЕДИНЕНИЯ НА НАНОКОМПОЗИТНИ ПОКРИТИЯ TiAlSiN-AlSiN С МОДУЛИРАН СЪСТАВ

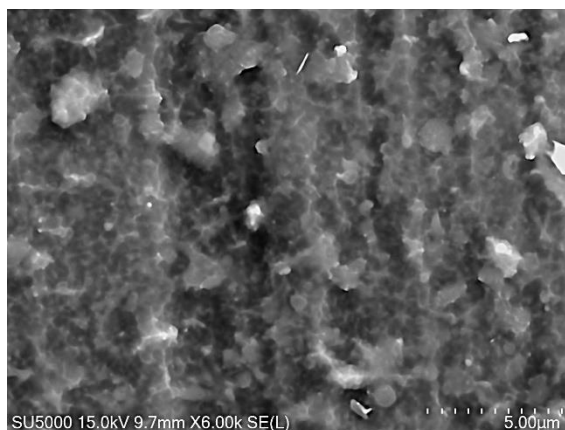
3.1 Отложени референтни sl-TiAlSiN и sl-AlSiN и разработени многослойни ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития

3.1.1 Морфология и елементен състав

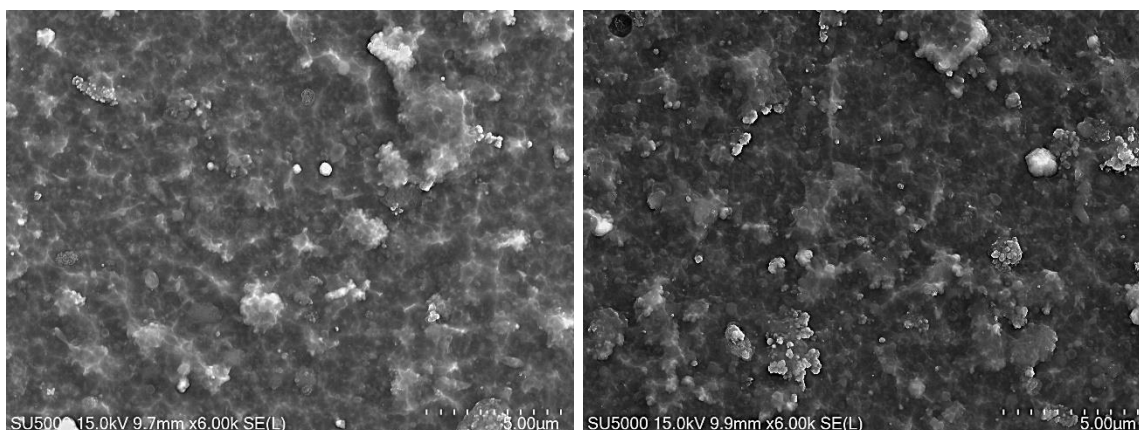
Морфологията на повърхността на отложените (as deposited - AD) референтни еднослойни sl-TiAlSiN и sl-AlSiN и многослойни ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития е изследвана чрез SEM. От снимките, представени на Фигура 3.1.1-1 се вижда, че повърхностите са сходни по отношение на своите характеристики. На повърхността на всички покрития се забелязват следи от бразди, дължащи се на шлифоването на субстрата, които се повтарят и в нанесеното покритие. Светлите частици са втвърдени капки разтопен метал и са характерни за покритията, нанесени чрез катодно дъгово изпарение [5]. От SEM изследването на повърхностите могат да се определят две характерни области, матрица и капки. Елементният състав на повърхностите на покрития е определен посредством EDS анализ в режим точково сканиране (Point ID). Получените средни стойности от измервания в няколко точки са представени в Таблица 3.1.1-1.



(a)



(б)



(в)

(г)

Фигура 3.1.1-1 Морфология на повърхността на отложени: sl-TiAlSiN (а), sl-AlSiN (б), ml3-TiAlSiN/AlSiN (в) и ml30-TiAlSiN/AlSiN (г) покрития.

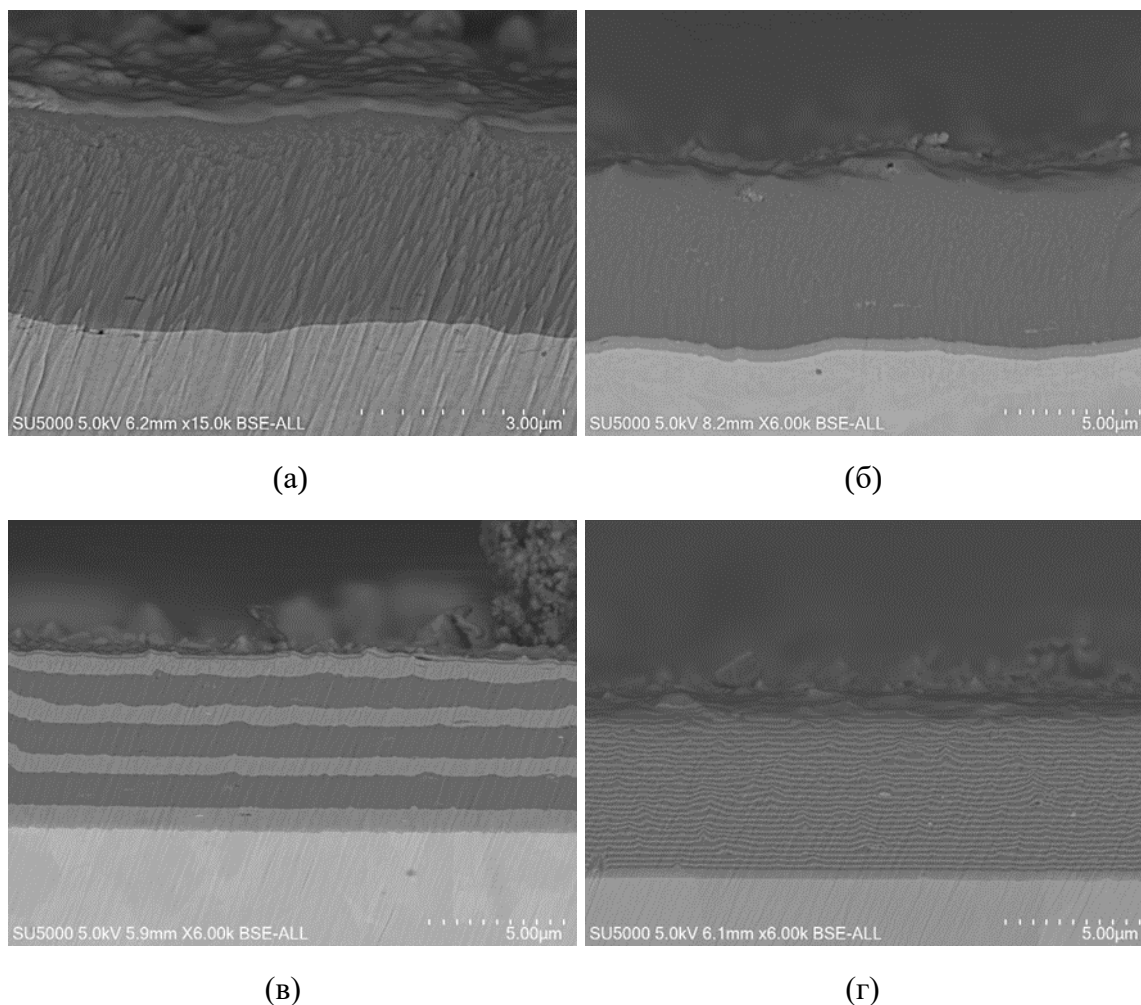
Таблица 3.1.1-1. Елементна концентрация на повърхността на отложени: sl-TiAlSiN, sl-AlSiN, ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития.

Покритие		Елементна концентрация, at.%				
		Ti	Al	Si	N	C
sl-TiAlSiN	Матрица	28.0	19.0	4.4	45.3	3.3
	Капки	27.0	18.5	4.4	46.9	3.2
sl-AlSiN	Матрица	-	43.3	11.6	41.0	4.1
	Капки	-	40.0	11.1	44.0	4.9
ml3-TiAlSiN/AlSiN	Матрица	14.0	27.8	6.8	48.3	3.1
	Капки	15.4	23.0	5.4	52.4	3.8
ml30-TiAlSiN/AlSiN	Матрица	15.8	30.5	7.2	43.5	3.0
	Капки	15.5	27.7	6.7	46.7	3.4

От EDS анализа се установи, че съдържанието на елементи в матрицата и капките от повърхността на покритията не се различава съществено. Необичайно е, че съдържанието на азот в капките е високо, което може да се дължи на добре балансираните технологични параметри и в резултат на това капките разтопен метал се инкорпорират по повърхността като стехиометричен или субстехиометричен нитрид. Концентрацията на елементи в матрицата/капките и в двете многослойни покрития е много сходна. Това се дължи на еднаквия горен слой от TiAlSiN в тези покрития. Малката концентрация на въглерод, измерена на повърхностите, е замърсяване, дължащо се на излагане на въздух.

Морфологията и елементният състав на многослойните и референтните покрития е изследван чрез SEM/EDS анализ в режим на линейно сканиране по техните напречни

сечения. Фигура 3.1.1-2 Напречните сечения ясно илюстрират архитектурата на покритията. Светлите и тъмните слоеве съответстват на подслоеве TiAlSiN и AlSiN от периода. Морфологията на напречните сечения разкрива плътна структура. При всички покрития се забелязва, че по време на израстването си, те повтарят топологията на субстрата. На места планарността на подслоеве е нарушена, което се дължи на микрокапките. Този ефект е особено изразен при ml30-TiAlSiN/AlSiN покритие имащо повече на брой интерфейси. В процеса на нанасяне на 30 периодното покритие промяната на работните параметри за отлагане на отделните подслоеве се осъществява за 1 сек. Това налага много бързо повишение и съответно понижение в стойностите на катодните токове. Известно е, че най-голямо количество микрокапки се образуват в началото на всеки процес, когато токовете се повишават. Така в покрития с повече на брой интерфейси се наблюдава по-голямо съдържание на микрокапки. Подобно увеличение на броя на микрочастиците с увеличаване на броя на периодите се наблюдава и за многослойни AlTiN/AlTiSiN [6].



Фигура 3.1.1-2 Микроснимки на напречни сечения на отложени: sl-TiAlSiN (a), sl-AlSiN (б), ml3-TiAlSiN/AlSiN (в) и ml30-TiAlSiN/AlSiN (г) покрития.

Елементният състав на многослойните и референтните покрития е изследван чрез EDS анализ в режим на линейно сканиране през техните напречни сечения (Line scan). Таблица 3.1.1-2 представя получените резултати за разпределението на елементите по дълбочина в покритието. Всички покрития имат съотношение $(\text{Ti} + \text{Al} + \text{Si})/\text{N} = 1 \pm 0.04$, освен това, съотношението Si/Al е 0.22 ± 0.02 за референтното sl-AlSiN покритие и съответните подслое на многослойните покрития. Този резултат показва, че атомите Al не възпрепятстват включването на атомите Si в повърхността в процеса на растеж на покритието. Следователно, не се наблюдава повторно разпрасване на Si атоми по време на отлагането на слоевете AlSiN, въпреки по-високата енергия на Al атомите. Високата концентрация на Si е предпоставка за намаляване на размера на зърната, както и за сегрегацията му около нанозърната и образуване на аморфна фаза SiN_x . По този начин, образуването на нанокomпозитна структура във всеки подслой е напълно постижимо. Резултатите показват, че и двете многослойни покрития имат почти еднакъв елементен състав. Следователно, елементният състав може да бъде изключен като фактор, влияещ върху механичните свойства на многослойните покрития.

Таблица 3.1.1-2. Получен елементен състав по напречно сечение на отложени: sl-TiAlSiN , sl-AlSiN , ml3-TiAlSiN/AlSiN и $\text{ml30-TiAlSiN/AlSiN}$ покрития.

Покритие	Елементна концентрация, at. %				Състав
	Ti	Al	Si	N	
sl-TiAlSiN	28.4 ± 0.57	17.5 ± 0.26	4.0 ± 0.10	49.5 ± 1.5	$\text{Ti}_{0.57}\text{Al}_{0.35}\text{Si}_{0.09}\text{N}$
sl-AlSiN	-	41.5 ± 0.62	8.5 ± 0.21	50.0 ± 1.5	$\text{Al}_{0.83}\text{Si}_{0.17}\text{N}$
ml3-TiAlSiN/AlSiN	14.3 ± 0.29	29.1 ± 0.44	7.4 ± 0.19	49.2 ± 1.5	$\text{Ti}_{0.28}\text{Al}_{0.58}\text{Si}_{0.14}\text{N}$
$\text{ml30-TiAlSiN/AlSiN}$	14.0 ± 0.28	29.0 ± 0.44	7.5 ± 0.19	49.5 ± 1.5	$\text{Ti}_{0.28}\text{Al}_{0.57}\text{Si}_{0.15}\text{N}$

3.1.2 Структура и фазов състав

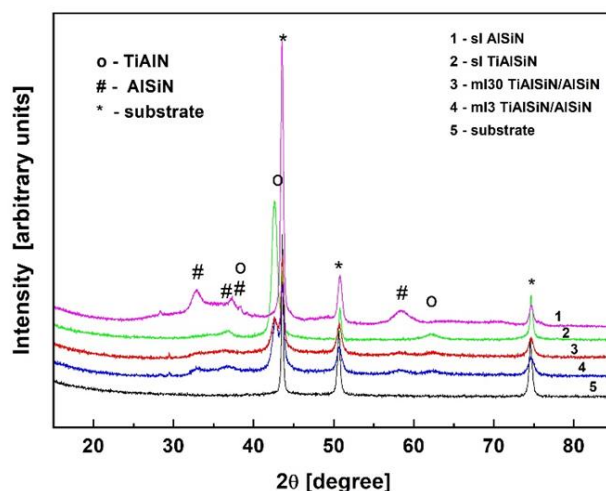
Резултатите от изследването на фазовия състав на покритията чрез рентгенова дифракция (XRD) са представени на Фигура 3.1.2-1. От дифракционната катрина се вижда, че в многослойните покрития има формирани две фази fcc-TiN и hcp-AlN . От таблица 3.1.2-1 се вижда, че има разлика в размерите на елементарните клетки спрямо референтните и за двете фази. За fcc-TiN фазата са определени по-малки размери, което е индикация за деформация на кристалната решетка като причината за това е заместване на част от Ti атоми с атоми от Al, които имат по-малък атомен радиус. Този резултат доказва образуване на TiAlN фаза. При hcp-AlN фазата се забелязва увеличение на размерите спрямо референтните, което предполага включване на Si в AlN фазата.

Определен е среден размер на кристалитите 12 nm за ml3-TiAlSiN/AlSiN покритие и от 13 nm за $\text{ml30-TiAlSiN/AlSiN}$. Тъй като размерът на кристалите в двете многослойни покрития не се различава съществено, може да се предположи, че малкото разширяване на пика в $\text{ml30-TiAlSiN/AlSiN}$ се дължи на микронапреженията, които би трябвало да са по-високи в него поради по-големия брой интерфейси.

Не се установи наличие на отделни SiN_x или силицидни фази, което показва, че Si може или частично да заеме интерстециална позиция в TiAlN или частично да замести Al

в AlN, образувайки по този начин фази на твърд разтвор, или да присъства в аморфната част.

Рентгеноструктурният анализ на разработените покрития установи, че е образувана нанокомпозитна структура и е постигнато намаляване на размера на зърната в резултат на високото съдържание на Si. Освен това, са образувани твърди разтвори на съединенията TiAl(Si)N и AlSiN. Тяхното наличие показва, че разработените многослойни покрития се състоят от нанокомпозитни подслоеове, а това е предпоставка за висока стабилност на твърдостта при високи температури.



Фигура 3.1.2-1 Рентгенова дифрактограма на отложени: sl-TiAlSiN, sl-AlSiN, ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития.

Таблица 3.1.2-1 Параметри на кристалната решетка на фази, определени в отложени: sl-TiAlSiN, sl-AlSiN, ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития.

Покритие	Фаза	
	fcc-TiN $a = 4.24173 \text{ \AA}$ PDF 00-038-1420	hcp-AlN $a = 3.114 \text{ \AA}$, $c = 4.9792 \text{ \AA}$ PDF 00-025-1133
sl-TiAlSiN	4.189(9)	-
sl-AlSiN	-	$a = 3.15(2)$, $c = 5.01(8)$
ml3-TiAlSiN/AlSiN	4.187(6)	$a = 3.14(1)$, $c = 5.08(2)$
ml30-TiAlSiN/AlSiN	4.186(9)	$a = 3.139(7)$, $c = 5.168(7)$

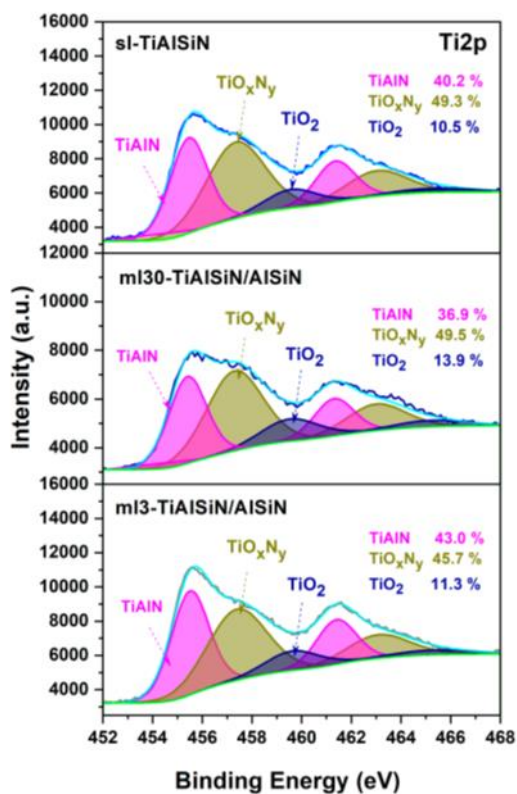
Съставът на съединенията на многослойните и референтните еднослойни покрития беше определен чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS). Измерванията бяха извършени върху повърхностите на покритията след ецване с Ar^+ йони за 10 min. Трябва да се отбележи, че технологичните режими на нанасяне на горните слоеве TiAlSiN от мултислойните покрития съвпадат с този на референтното sl-TiAlSiN. Затова

резултатите от измерването на техните повърхности дават информация за състоянието на химичната връзка и химичния състав на TiAlSiN субслои на многослойните покрития и референтното покритие sl-TiAlSiN. Спектрите с на Ti2p, Al2p, Si2p и N1s са представени на Фигура 3.1.2-2.

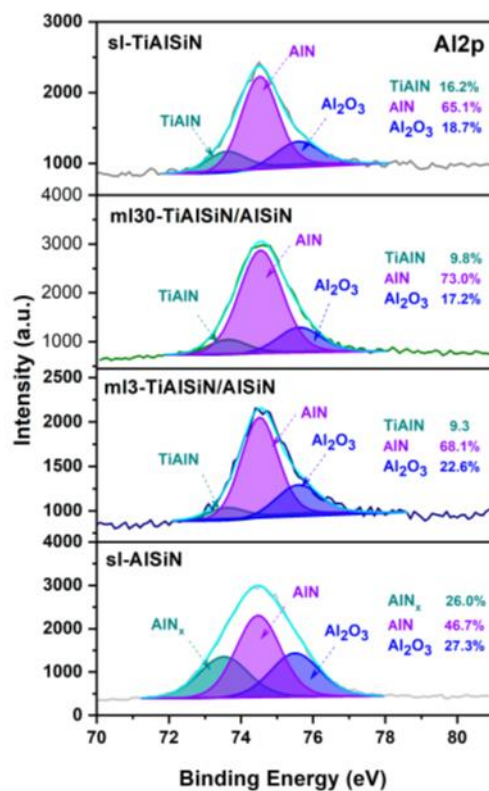
Спектърът Ti2p се състои от три пика с основни нива при 455.5 eV, 457.5 eV и 459.6 eV, които съответстват на TiAlN, TiO_xN_y и TiO₂. Наличието на кислород в спектрите се дължи на повърхностно замърсяване поради излагане на въздух. Al2p спектрите също са деконволюирани на три пика. Пик с енергия на връзката 74.5 eV, определен като Al-N връзка в AlN. Пик позициониран при енергия на свързване 73.6 eV, определен като TiAlN. Тъй като наличието на TiAlN беше установено чрез Ti2p спектъра, може да се приеме, че този пик от Al2p спектъра съответства на твърдия разтвор на TiAlN. Третият пик от спектъра Al2p е позициониран при енергия на свързване 75.6 eV, се отнася до връзката Al-O в Al₂O₃. Деконволюцията на N1s спектъра показва, че той е съставен от два пика, центрирани при 397.3 eV и 398.5 eV. Първият от тях определя съществуване на две нитридни съединения TiN и AlN. Пикът, разположен при енергия на връзката от 398.5 eV, съответства на Si-N връзки в Si₃N₄. Основният пик Si2p е позициониран при енергия на свързване 101.8 eV, съответстваща на Si-N връзка в Si₃N₄. В Si2p спектъра не бяха открити други пикове, свързани със Si, което предполага, че в разработените покрития не съществуват други силициди. Тъй като чрез рентгенов дифракционен анализ не беше открита кристална фаза, съдържаща Si, може да се приеме, че Si₃N₄ е в аморфно състояние.

Спектрите, получени от повърхността на референтното sl-AlSiN покритие са представителни, както за него, така и за състава на AlSiN подслоевите на многослойните структури, които са отложени по един и същ технологичен режим. Позициите на Si2p пиковите съвпадат с тези на четворното TiAlSiN съединение, което предполага едно и също гранично състояние и химично съединение. N1s спектърът е съставен от пикове, свързани с AlN и Si₃N₄. Не са открити пикове от Ti2p спектъра. Следователно, в AlSiN подслоевите на многослойните структури и референтния sl-AlSiN са открити два вида доминиращи връзки, Al-N и Si-N.

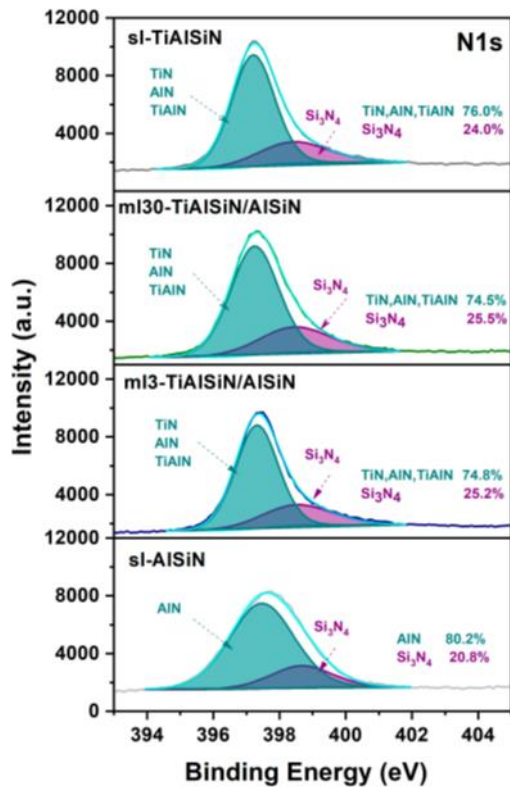
Резултатите от XRD и XPS анализите показват, че разработените многослойни покрития имат период, състоящ се от нанокмпозитни подслоеве. Те са съставени от нанозърна TiAlN и AlSiN, вградени в аморфна матрица от Si₃N₄. Модулацията на периода не влияе върху структурата на покритието и съставните фази. Увеличаването на броя подслоеве и намаляването на периода на модулаци, създава по-голям брой интерфейси и по този начин възпрепятства кохерентния растеж на кристалитите, което може да доведе до увеличаване на микронапреженията. Количествената оценка на концентрациите на елементите (EDS), получените фази (XRD) и съединенията (XPS) показва, че Al-N връзките преобладават в разработените многослойни покрития, което е предпоставка за подобрена еластичност.



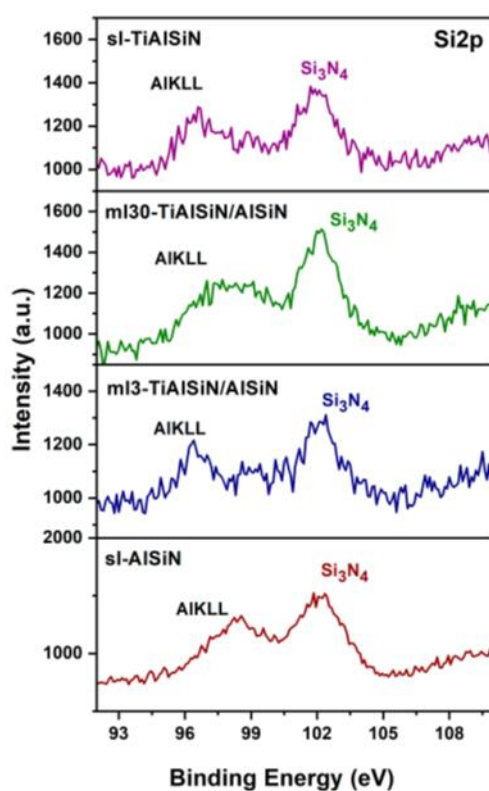
(a)



(b)



(c)



(d)

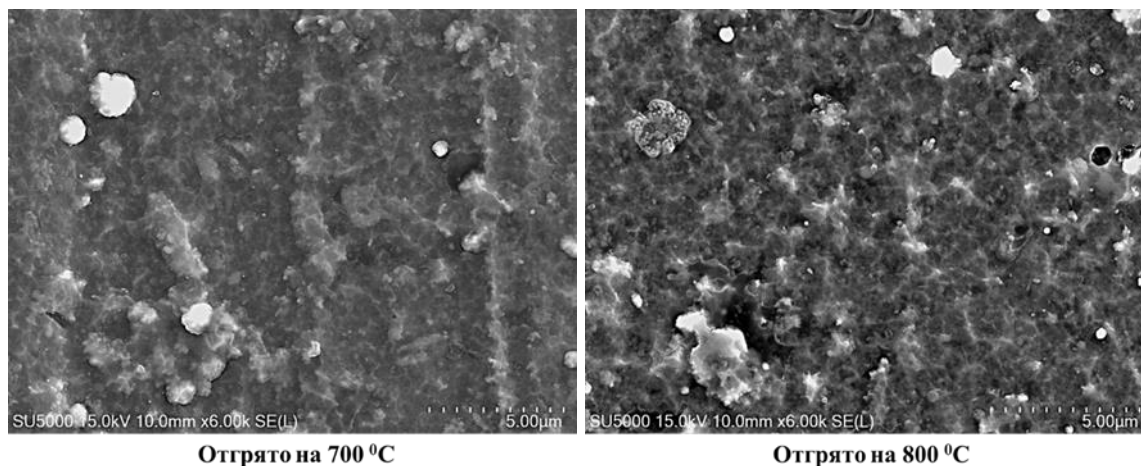
Фигура 3.1.2-2 XPS спектри на отложени sl-TiAlSiN, sl-AlSiN, ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития: (а) Ti2p, (б) Al2p, (в) N1s и (г) Si2p.

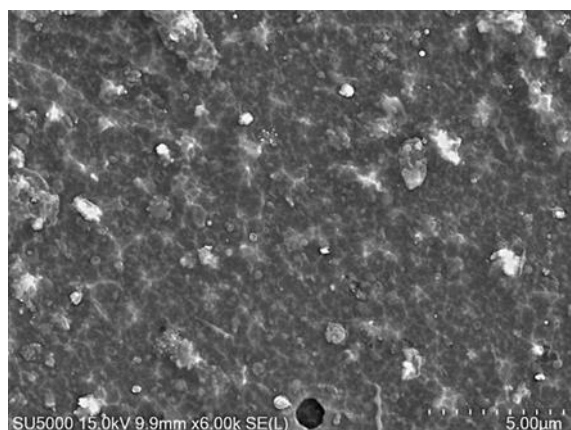
XPS анализът установи, че в разработените покрития съществуват три вида връзки (Ti-N, Al-N и Si-N). По-силните Ti-N и по-слабите Al-N връзки допринасят основно за твърдостта и еластичността на покритието. Тяхното наличие предполага, че разработените многослойни покрития могат да комбинират висока твърдост с подобрена жилавост.

3.2 Влияние на температурата върху морфологията, състава и структурата

3.2.1 Морфология и елементен състав на температурно третирувани ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития

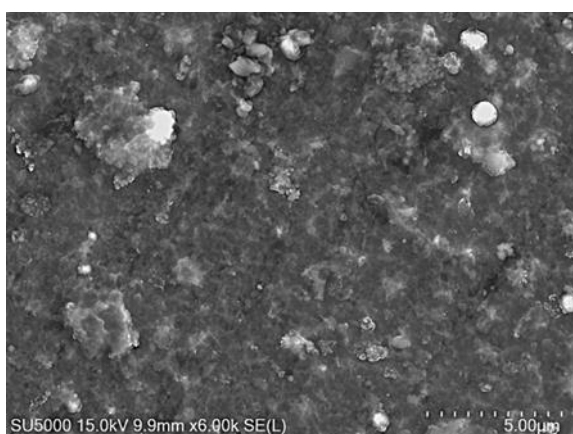
Морфологията на повърхността на многослойните покрития третирувани при температури от 700 °C до 900 °C е представена на Фигура 3.2.1-1. Не се наблюдава съществена разлика между топологията на повърхността на отложените и отгрятите до 900 °C покрития. Размерите на сходните характеристики варират в едни и същи диапазони и не зависят от периода на модулация и термичната обработка до 900 °C. Въпреки дифузията на Al към повърхността при по-високи температури, не се наблюдават агломерации по повърхността. Освен това не се виждат микропукнатини след отгряване, което показва, че морфологията на покритието остава стабилна дори при високи температури.



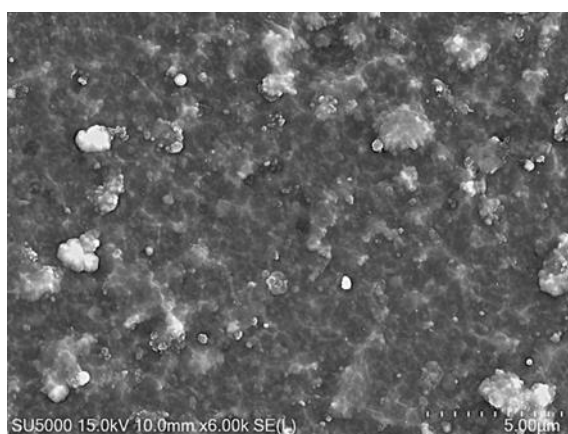


Отгрято на 900 °C

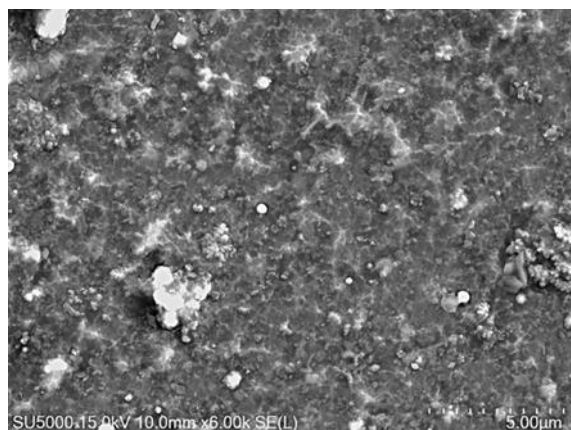
(а)



Отгрято на 700 °C



Отгрято на 800 °C



Отгрято на 900 °C

(б)

Фигура 3.2.1-1 Морфология на повърхността на отгряти при различни температури ml3-TiAlSiN/AlSiN (а) и ml30-TiAlSiN/AlSiN (б) покрития.

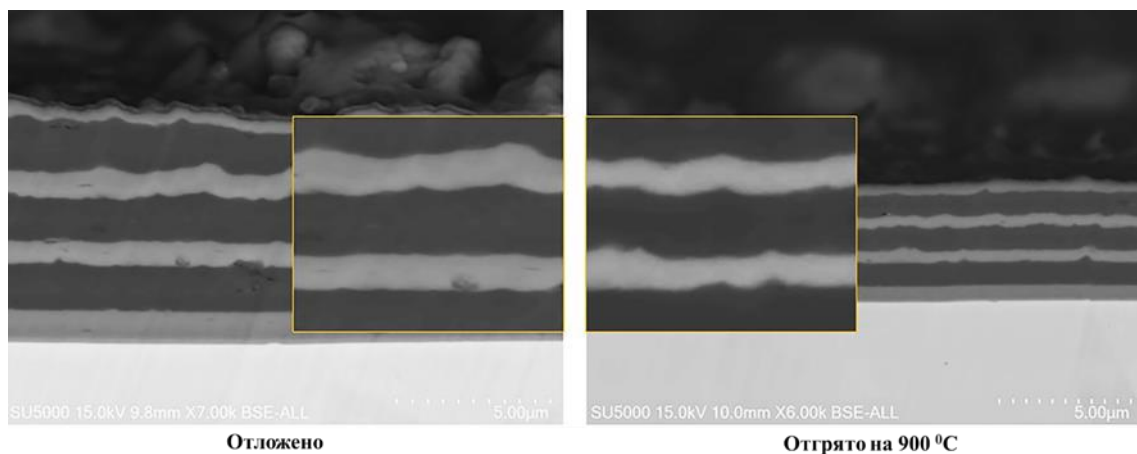
В Таблица 3.2.1-1 е обобщен съставът на повърхността, определен чрез EDS анализ проведен в режим на измерване върху определена площ (Area mode). Представените стойности са усреднени от резултатите, получени от измерването в 3 области за всяка повърхност. Вижда се, че с повишаване на температурата на отгряване до 900 °C

количеството на азота постепенно намалява с 2.7 at. % в ml3-TiAlSiN/AlSiN и 4.3 at. % в ml30-TiAlSiN/AlSiN. Това намаление може да се определи като освобождаване на слабо свързани азотни йони, които се адсорбират по границите на зърната. Повишеното съдържание на Al в ml3- може да се дължи на освобождаване на атомите Al, включени в решетката TiN, при високи температурни стойности. Свободните атоми дифундират към повърхността през границите на зърната. Резултатите от EDS анализа показват, че малко количество кислород е открито след отгряване при 800 °C. При 900 °C съдържанието на кислород се увеличава, но количеството му не може да повлияе на обемните характеристики на покритията. Наличието на кислород върху повърхността на покритието след отгряване при по-високи температури най-вероятно се дължи на остатъчния кислород в кварцовата тръба на пещта. Наличието на въглерод се дължи на излагането на пробите на външната среда.

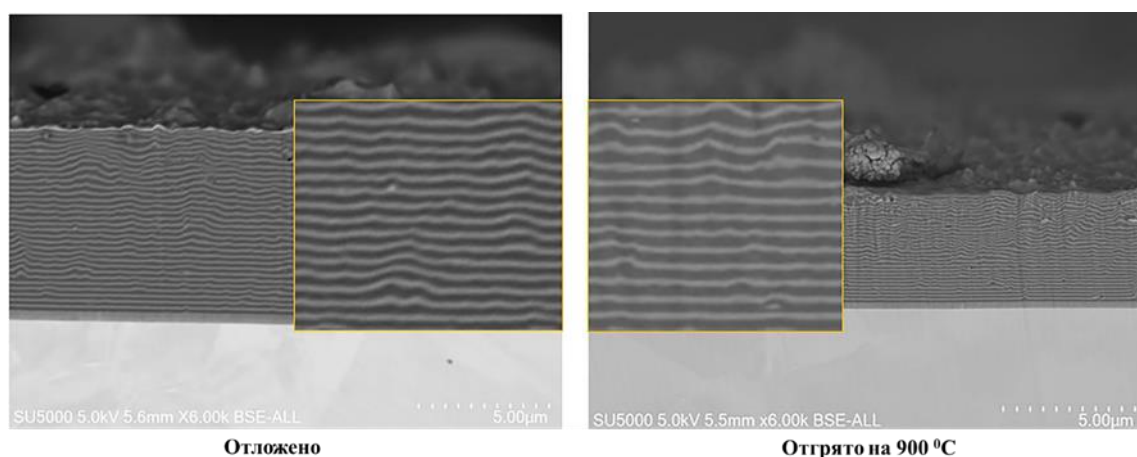
Таблица 3.2.1-1 Елементен състав на повърхността на многослойните ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN в зависимост от температурата на отгряване.

Покритие		Елементна концентрация, at.%					
		Ti	Al	Si	N	C	O
ml3-TiAlSiN/AlSiN	Отложено	19.8	24.9	5.6	46.8	2.9	0.0
	700 °C	19.4	25.1	6.6	45.0	3.9	0.0
	800 °C	19.0	26.0	6.2	44.5	3.9	0.4
	900 °C	13.9	29.4	6.9	44.1	3.8	1.9
ml30-TiAlSiN/AlSiN	Отложено	12.9	30.8	7.3	45.8	3.2	0.0
	700 °C	13.4	31.4	7.3	43.6	4.3	0.0
	800 °C	13.5	32.5	7.5	42.0	3.5	1.0
	900 °C	13.4	31.7	7.4	41.5	4.5	1.5

Изследването на морфологията на напречните сечения установи, че термичното третиране до 900 °C не причинява промени в структурата на покритията. Микрографските снимки, представени на Фигура 3.2.1-2 (а) и (б) на ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития показват плътна структура. Вложените микроснимки представят увеличена част от многослойната архитектура. Вижда се, че покритията се характеризират с компактна структура без дупки и пукнатини. Не са наблюдавани пукнатини или люцене на интерфейсите, което показва наличие на добри кохезионни сили до температури от 900 °C.



(a)

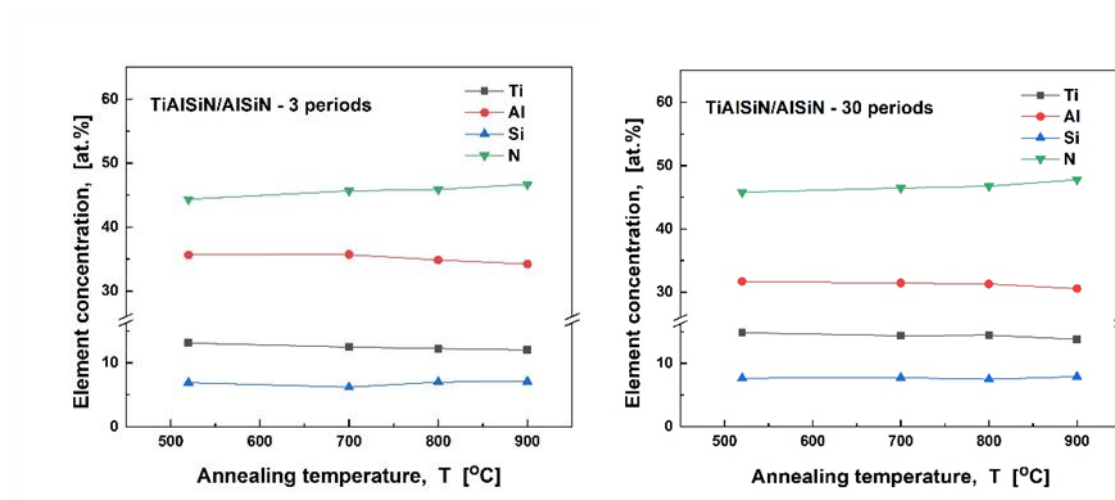


(б)

Фигура 3.2.1-2. SEM изображения на напречни сечения на отложени и отгряти при 900 °C ml3-TiAlSiN/AlSiN (a) и ml3-TiAlSiN/AlSiN (б) покрития.

Елементният състав на напречните сечения е определен чрез EDS анализ в линеен режим. Извършени са измервания на няколко места и са изчислени средните стойности. Зависимостта на атомната концентрацията на елементите от термичната обработка е представена на Фигура 3.2.1-3. Установено е слабо намаление на съдържанието на Al след отгряване при 800 °C. Този резултат е в съответствие с увеличаването на Al върху повърхността на покритието при същата температура. Зависимостите на други елементи показват, че концентрацията не се променя забележимо в дълбочината на покритието. Това означава, че и двата вида многослойни TiAlSiN/AlSiN покрития, имат стабилен състав до 900 °C. Резултатите от разпределението на елементите в покритията определят състав $Ti_{0.24}Al_{0.64}Si_{0.12}N$ на отложеното ml3-TiAlSiN/AlSiN покритие. Отгряването при температура 900 °C не промени съществено състава му. След отгряване при тази температура беше определен състав $Ti_{0.24}Al_{0.63}Si_{0.13}N$. Подобен е резултатът за ml30-TiAlSiN/AlSiN покритие, за което бяха определени състави $Ti_{0.28}Al_{0.58}Si_{0.14}N$ и $Ti_{0.28}Al_{0.57}Si_{0.15}N$, съответно за отложените и отгрити при 900 °C образци. Получените резултатите показват, че съставът на нанесените покрития с различни периоди на модулация се различава малко по отношение на количествата на елементите. Това несъответствие се дължи по-скоро на технологични фактори, като например промени в

потока на реактивния газ или промяна в опорното напрежение по време на отлагането на подслоеве, а не на ефекта от модулацията на периода.

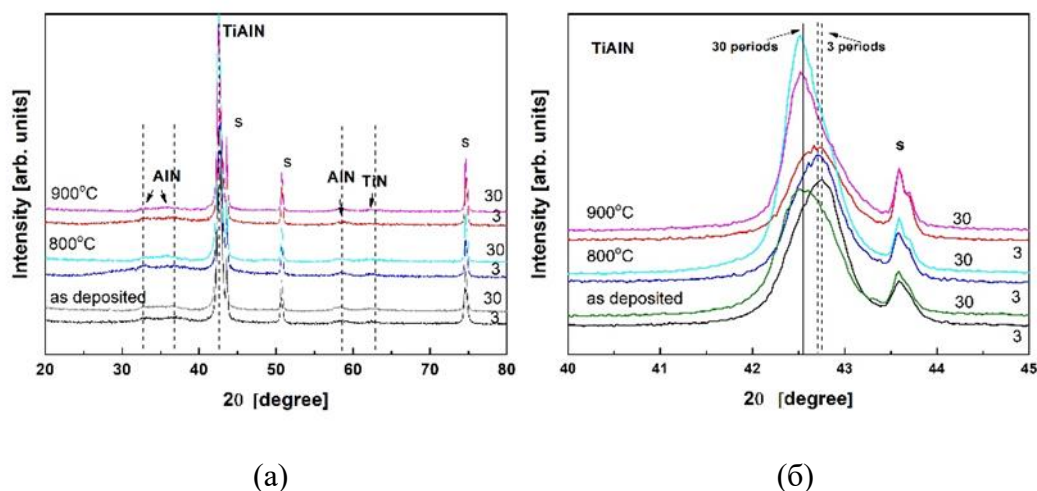


Фигура 3.2.1-3 Зависимост на концентрацията на елементи на ml3-TiAlSiN/AlSiN (а) и ml30-TiAlSiN/AlSiN (б) покрития от температурата на отгряване.

3.2.2 Влияние на температурата върху структурата и фазовия състав на отгряти ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития

На Фигура 3.2.2-1 са представени рентгенови дифрактограми на отложени и отгряти при 800 °C и 900 °C многослойни покрития с 3 и 30 периода на модулация. Могат да бъдат разграничени две фази, както за отложените, така и за температурно отгрятите 3 и 30 периодни покрития, а именно fcc-TiN и hcp-AlN. Наблюдава се ясно изразена предпочитана ориентация за TiN фазата, като пикът <200> е най-интензивен, докато пиковите на другите фази <111> и <220> имат много малък интензитет.

В дифракционните спектри на ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN пикът <200> е отместен към по-високите стойности на 2θ в сравнение със стандартния пик за TiN (PDF 00-038-1420) (Фигура 3.2.2-1 (а)). Това отместване е по-изразено при ml3-TiAlSiN/AlSiN покритие спрямо ml30-TiAlSiN/AlSiN покритие, което е индикация за заместване на част от Ti атоми от Al в решетката на TiN. Това се потвърждава и от получените резултати за параметрите на кристалната решетка – Таблица 3.2.2-1. По-голямата деформация на кристалната решетка в ml3-TiAlSiN/AlSiN предполага наличие на повече TiAlN, докато по-малкото отместване на пика при ml30-TiAlSiN/AlSiN предполага, че TiN доминира свойствата на 30 периодното покритие. Средният размер на кохерентния домейн (размерът на кристалите), получен за тази фаза, е 20 nm и не се променя с отгряването.



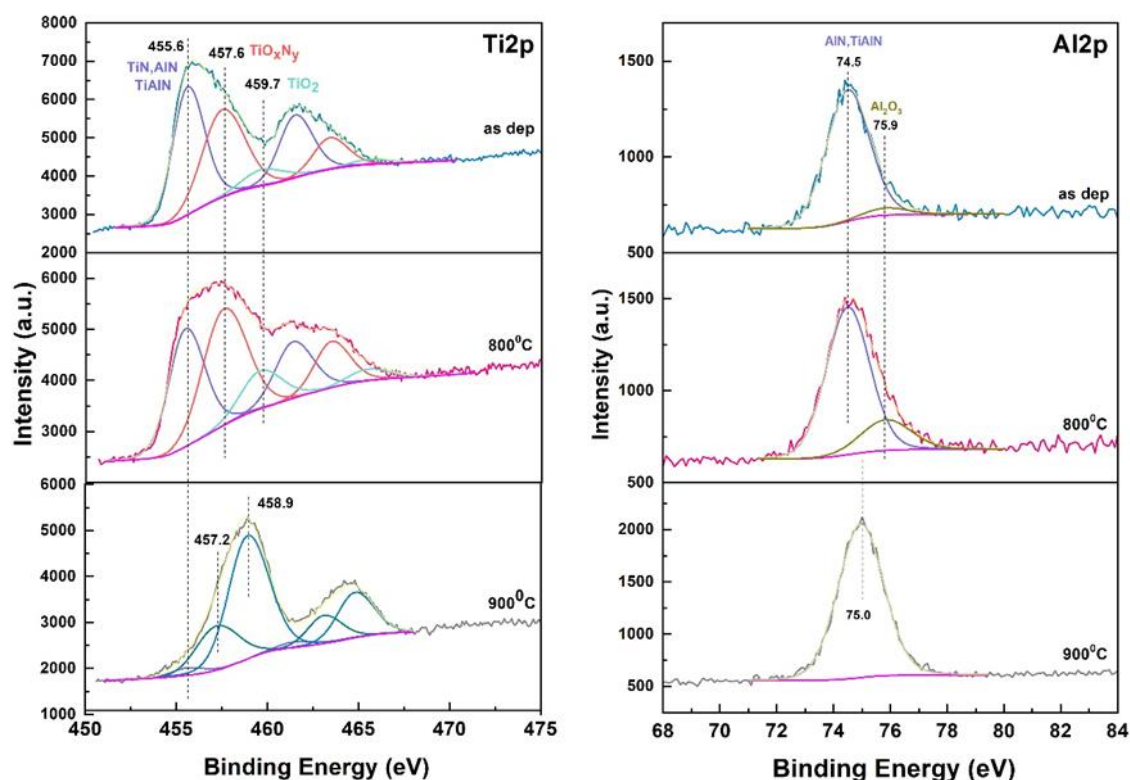
Фигура 3.2.2-1 XRD спектри на ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN многослойни покрития отложени, отгряти при 800 °C и 900 °C (a) и разширени спектри на <200> пика (б).

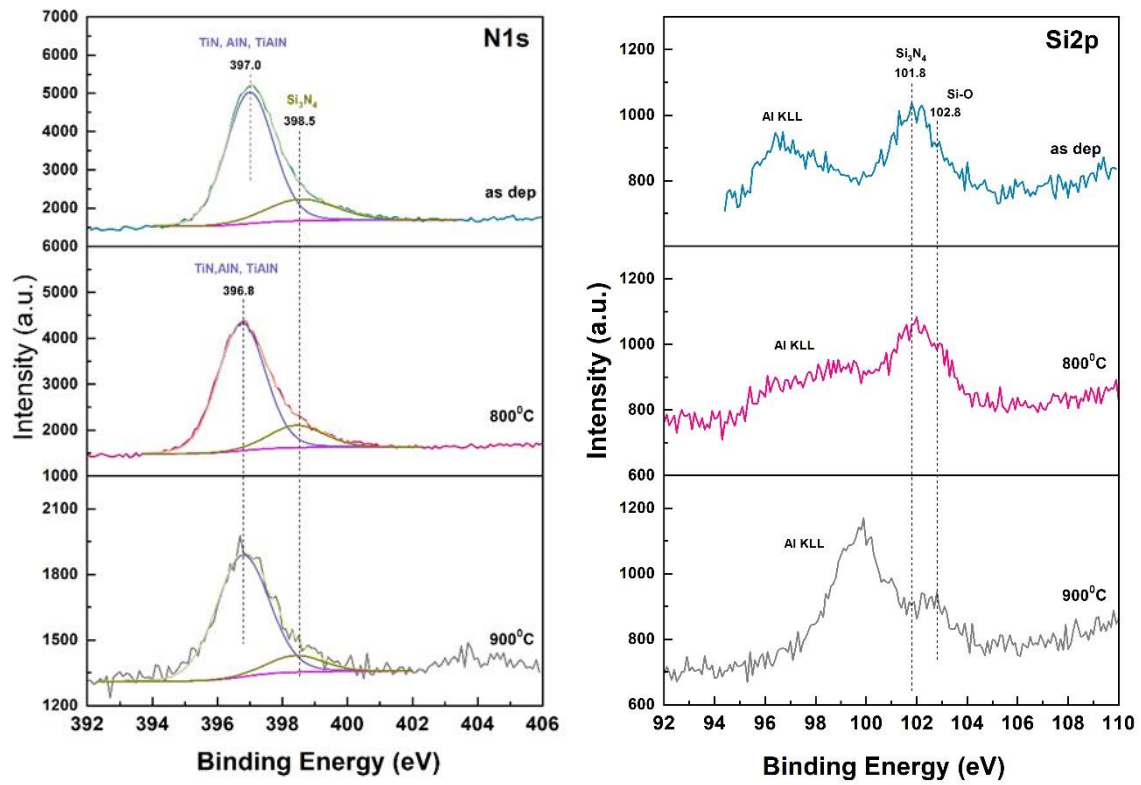
Таблица 3.2.2-1 Параметри на кристалната решетка на фазите, определени в отложени, отгряти при 800 °C и 900 °C покрития ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml3-TiAlSiN/AlSiN.

Покритие		Фаза	
		TiN a = 4.24173 Å PDF 00-038-1420	AlN a = 3.114 Å, c = 4.9792 Å PDF 00-025-1133
ml3-TiAlSiN/AlSiN	Отложен	4.2248 (6)	a = 3.141 (3), c = 5.19 (1)
	800 °C	4.2283 (5)	a = 3.154 (2), c = 5.20 (3)
	900 °C	4.2337 (4)	a = 3.145 (2), c = 5.20 (3)
ml30-TiAlSiN/AlSiN	Отложен	4.2386 (6)	a = 3.154 (4), c = 5.19 (1)
	800 °C	4.2336 (8)	a = 3.150 (6), c = 5.16 (2)
	900 °C	4.2359 (5)	a = 3.145 (6), c = 5.13 (2)

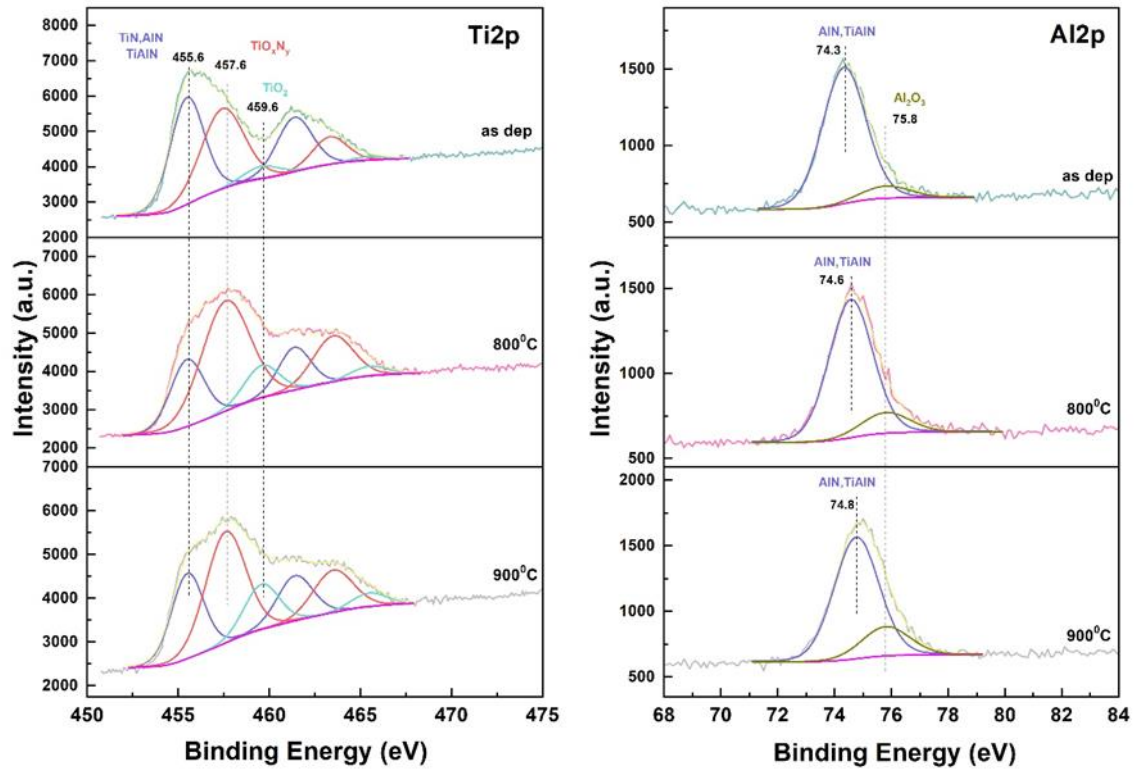
Съставът на многослойните TiAlSiN/AlSiN покрития преди и след отгряване при 800 °C и 900 °C беше определен чрез XPS анализ. Измерванията бяха извършени върху повърхностите на покритието след 10 минути ецване с Ar⁺ йони. Фигура 3.2.2-2 показва Ti2p, Al2p, Si2p и N1s спектрите, получени от многослойните ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития. Спектъра Ti2p е представен чрез три пика, които съответстват на (Ti, Al)N (455.6 ± 0.2 eV), TiO_xN_y (457.6 ± 0.2 eV,) и TiO₂ (459.7 ± 0.2 eV). Позициите на пиковите са еднакви и при двата типа многослойни покрития, което предполага едни и същи съединения на основата на Ti. Отгряването при 800 °C не променя позициите на пиковите, т.е. не се откриват трансформации на съединенията. Въпреки това, съдържанието на TiAlN малко намалява докато интензитетът на TiO₂ и TiO_xN_y пиковите

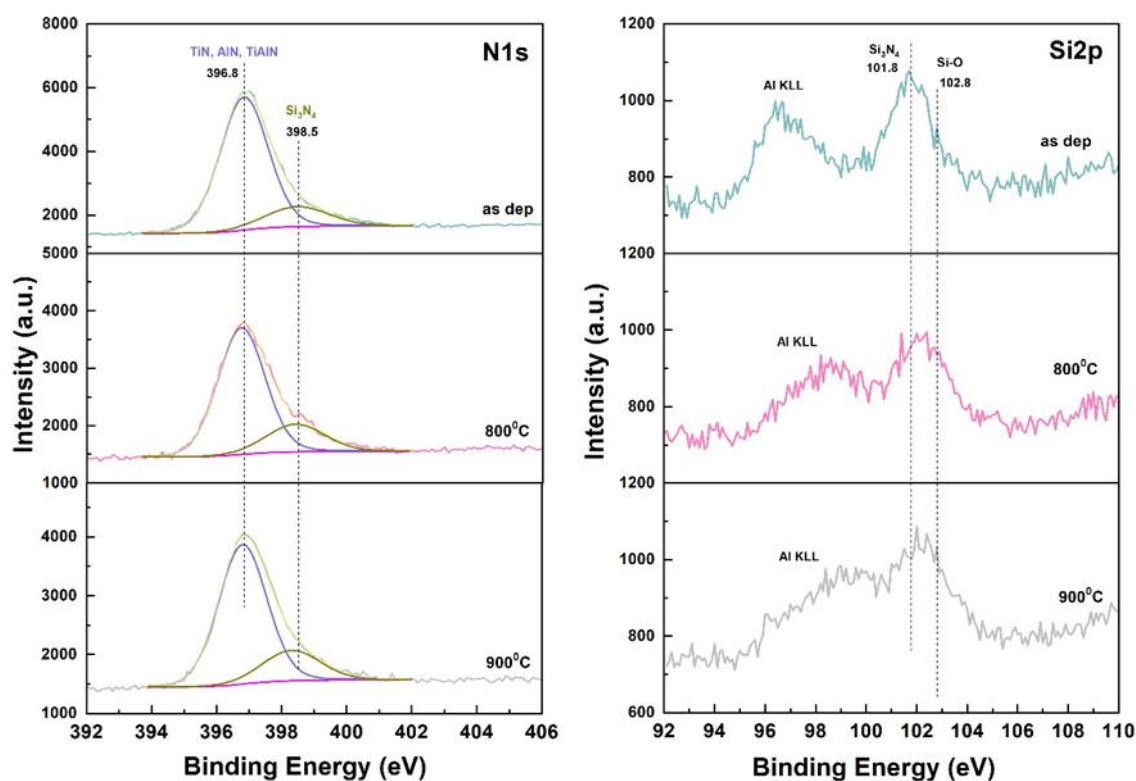
се увеличава. Тези промени са по-изразени в ml30-TiAlSiN/AlSiN. След отгряване при 900 °C на покритието ml30-TiAlSiN/AlSiN, количествата на TiAlN и TiO_xN_y намаляват, докато количеството на TiO₂ се увеличава значително. Спектърът Al2p на отложените покрития е разложен на два пика. Най-интензивният пик, съответстващ на енергията на връзката 74.4 ± 0.2 eV, беше определен като Al-N връзка в AlN и TiAlN. Пикът, разположен при енергия на връзката 75.8 ± 0.2 eV, се отнася до Al-O връзката в Al₂O₃. След отгряване при 800 °C този пик се повишава, което предполага, че повърхностното окисляване се дължи на термичната обработка. Подобно на пика на Ti2p, по-нататъшното повишаване на температурата не повлиява спектъра на Al2p, следователно няма промяна в състава на ml30-TiAlSiN/AlSiN. Измерването на покритието ml30-TiAlSiN/AlSiN определи само пик при 75.0 eV, който се дължи на Al₂O₃. Този резултат показва, че след отгряване при 900 °C повърхността на окисленото покритие е доминирана от Al₂O₃. Деконволюцията на спектъра на N1s разкрива, че той е съставен от два пика, центрирани при 396.8 eV и 398.5 eV. Позицията на първият пик е свързана с азотни връзки в съединенията TiN, AlN и TiAlN. Позицията на вторият пик съответства на Si-N връзки в Si₃N₄. Има припокриване в Si2p областта с Al KLL Auger пик, което прави деконволюцията трудна или почти невъзможна. Въпреки това могат да се наблюдават пикове при 101.9 eV и 102.8 eV. Пикът Si2p, позициониран при енергия на свързване от 101.9 eV, се асоциира със Si-N връзки в Si₃N₄. Пикът при 102.8 eV се дължи на Si-O връзки.





(a)





(б)

Фиг. 3.2.2-2 XPS спектри на негретирани и термично третирувани многослойни 3 периодни (а) и 30 периодни (б) TiAlSiN/AlSiN покрития.

Получените XPS спектри показват, че многослойните ml3- и ml30- TiAlSiN/AlSiN покрития са съставени от нитриди TiN, AlN, TiAlN и Si₃N₄. След отгряване при 800 °C и 900 °C се наблюдават Ti-O-N, TiO₂, Al₂O₃ и Si-O оксиди на повърхностите. Тези промени в състава на покритието водят до намаляване на количеството на нитридите на повърхността.

3.3 Изводи към Глава 3

От получените резултати от изследването на морфологията, елементната концентрация, фазовия състав и формираните химични съединения на нанокomпозитни покрития TiAlSiN-AlSiN с модулиран състав следват изводите:

1. Постигната е многослойна структура на покритията, състояща се от периодично модулиране на състава. Периодът на многослойните покрития е съставен от подслоеве TiAlSiN и AlSiN. Тази архитектура е стабилна при температури до 900 °C.
2. Морфологията на повърхността и в дълбочина на покритията се характеризира с плътна структура, без наличие на кратери и пукнатини. Границите на интерфейсите между периодите и подслоеве са ясно изразени без индикация на интердифузия при термично третиране до 900 °C.

3. Постигната е нанокompозитна структура на подслоевите, състояща се от две фази, нанозърна и аморфна фаза. Нанозърнестата фаза е образувана от кристалисти на твърдите разтвори TiAlSiN и AlSiN с размери съответно 12–13 nm и 4–5 nm. Нанозърната са включени в аморфна матрица Si_3N_4 , която се образува поради високото съдържание на Si (≥ 6 at.%) в състава на покритието. Структурата на разработените покрития съдържа три елемента, които са предпоставка за добри механични и трибологични свойства: нанокompозит, кристалисти, съставени от твърди разтвори и малки на нанозърната. Тази наноструктура е стабилна и не се променя при високи температури до 900 °C.

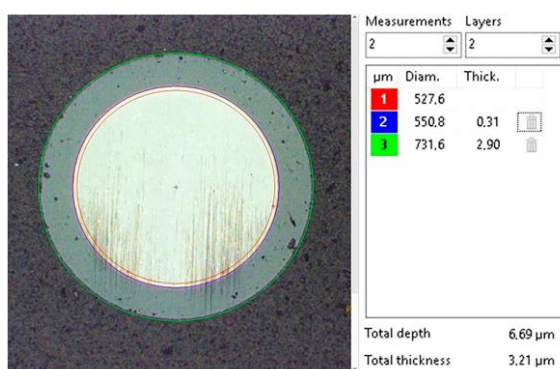
4. Фазовият състав е стабилен и не се променя до 800 °C. При 900 °C се наблюдава частична спинодална декомпозиция на TiAlSiN нанозърна, но това не повлиява нанокompозитната структура. В химичния състав на нанокompозитите преобладават по-слабите Al-N връзки (72 масови %), което подобрява еластичността на покритието. Въпреки високите температури на третиране е установено слабо окисление само на повърхността, което не повлиява свойствата на покритията, тъй като окисление в обема не е регистрирано.

5. Резултатите от това изследване показват, че в резултат на подходящия многослоен дизайн и разработената подходяща технология, е постигната структура, съчетаваща предимствата на нанокompозитите и многослойните покрития, която предполага комбинация от свръхтвърдост с подобрена еластичност.

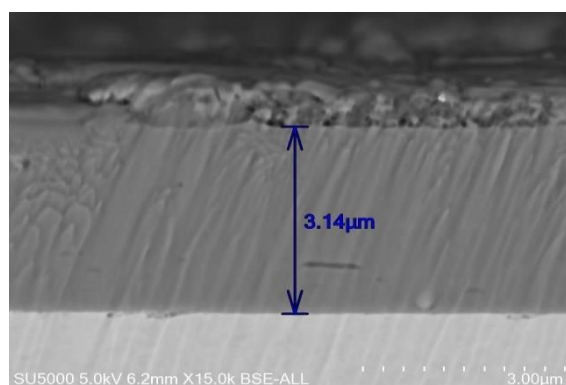
Глава 4. РЕЗУЛТАТИ ОТ ИЗСЛЕДВАНЕ НА МЕХАНИЧНИ И ТРИБОЛОГИЧНИ СВОЙСТВА НА НАНОКОМПОЗИТНИ ПОКРИТИЯ TiAlSiN-AlSiN С МОДУЛИРАН СЪСТАВ

4.1 Определяне дебелината на отложените покрития

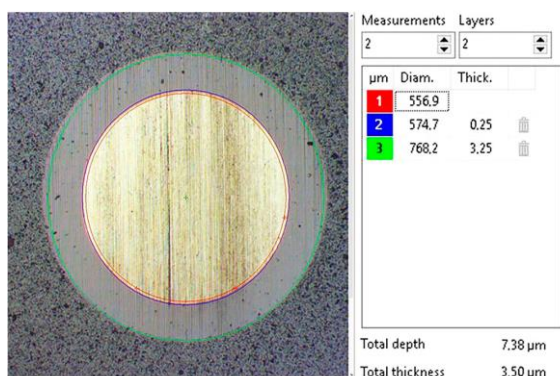
Дебелината на всички покрития се определи чрез калотест и получените резултати се сравниха с размерите от напречните сечения измерени чрез SEM (Фигура 4.1-1). Скоростта на израстване беше изчислена от резултатите определени чрез SEM. За еднослойното sl-TiAlSiN се получи дебелина измерена с калотеста $3.5\text{ }\mu\text{m}$, а от SEM $3.14\text{ }\mu\text{m}$. За sl-AlSiN бяха измерени $3.21\text{ }\mu\text{m}$ с калотест и $3.39\text{ }\mu\text{m}$ от SEM. Полученият калотест резултат за ml3-TiAlSiN/AlSiN е $3.81\text{ }\mu\text{m}$, докато наблюдението под SEM определи обща дебелина на покритието $3.97\text{ }\mu\text{m}$. Получени бяха стойности за подслой TiAlSiN от 412 nm и 836 nm за подслой AlSiN. Двете стойности определят дебелина на периода от 1248 nm . Измерената чрез калотест дебелина за ml30-TiAlSiN/AlSiN е $3.30\text{ }\mu\text{m}$, а чрез SEM $3.37\text{ }\mu\text{m}$. Определиха се дебелини на подслоеве TiAlSiN от 44 nm и за AlSiN 79 nm . Полученият период на модулация е 123 nm , което позволява да се приеме, че целта за намаляване дебелината на периода 10 пъти е постигната.



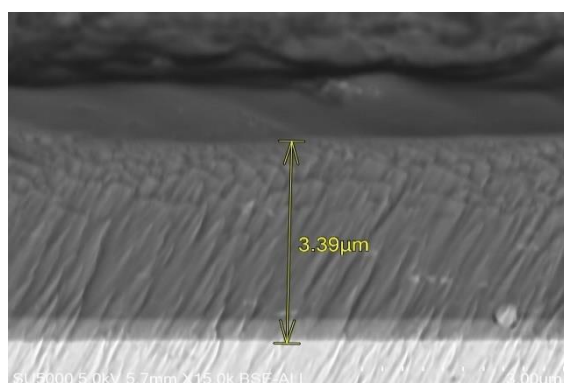
(a)



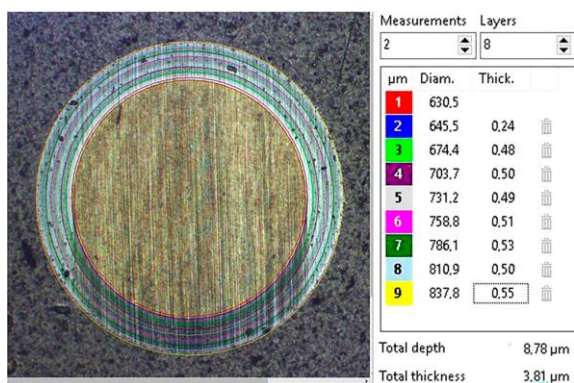
(б)



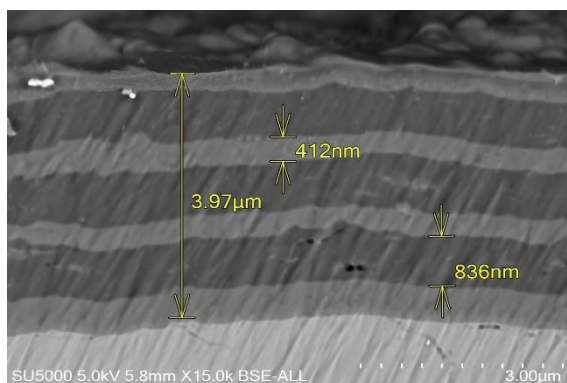
(B)



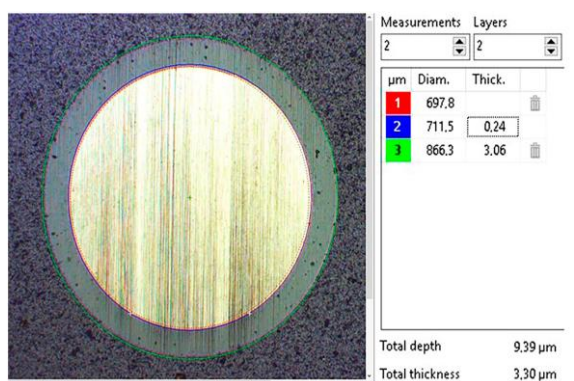
(Г)



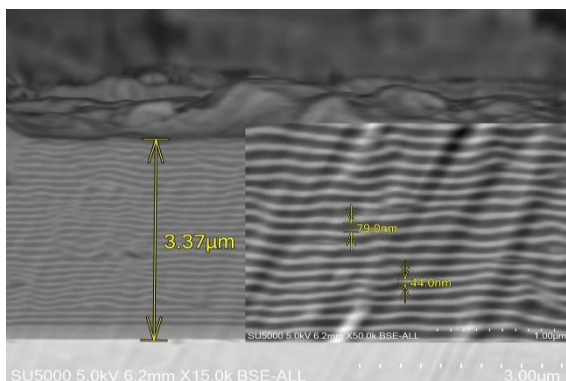
(д)



(е)



(ж)



(з)

Фигура 4.1-1 Изображения на оформени абразивни кратери от калотест: sl-TiAlSiN (а); sl-AlSiN (в); ml3-TiAlSiN/AlSiN (д); ml30-TiAlSiN/AlSiN (ж). SEM микроснимки от напречно сечение на: sl-TiAlSiN (б); sl-AlSiN (г); ml3-TiAlSiN/AlSiN (е); ml30-TiAlSiN/AlSiN (з).

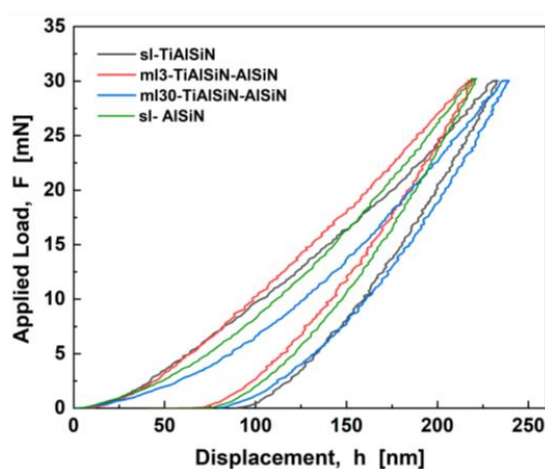
4.2 Механични и трибологични свойства

4.2.1 Твърдост, модул на еластичност, устойчивост на еластично въздействие и пластична деформация, еластично възстановяване

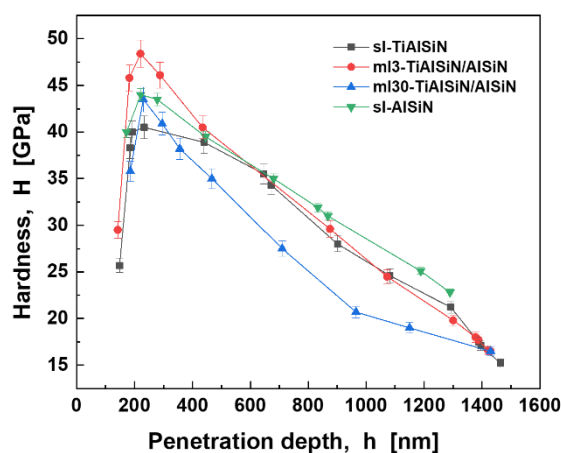
Определена е твърдостта на референтните еднослойни sl-TiAlSiN и sl-AlSiN и многослойните ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития. За да се проследи изменението на твърдостта в дълбочина на покритието в зависимост от големината на периода на модулация, тя беше измерена в интервала на натоварващи сили от 20 mN до 200 mN. За всяка една от избраните сили на натоварване се извършиха по 5 измервания и бяха определени средно-статистическият и най-добрият резултати.

На Фигура 4.2.1-1 са представени кривите на натоварване – разтоварване на референтните еднослойни и разработените многослойни покрития, получени при натоварване от 30 mN, които попадат в диапазона между 200 nm и 400 nm дълбочина на проникване, отговарящи на 10% от общата дебелина на покритието. Частите на натоварване и разтоварване от кривите са гладки, без поява на пикове. Незначителната вълнообразност се появява при малки (<40 mN) сили на натоварване, което се дължи на по-високата грапавост на повърхността, характерна за покритията, отложени чрез катодно-дъгова технология. Известно е, че колкото по-стръмна е кривата на натоварване,

толкова по-голяма е твърдостта. Сравнението на наклона на кривите на многослойните и референтни покрития показва, че покритието ml3-TiAlSiN/AlSiN притежава най-висока нанотвърдост. Това предположение се потвърждава от зависимостта на нанотвърдостта от дълбочината на проникване, представена на Фиг. 4.2.1-2. Обичайно, с увеличаване на натоварването, съответно дълбочината на проникване, нанотвърдостта намалява постепенно. От представената зависимост се вижда, че намалението е по-силно изразено при многослойните покрития, докато нанотвърдостта на референтните слоеве намалява по-бавно. Това поведение може да се обясни с промяната в състава на периода, което води до промяна в твърдостта вътре в периода на покритието. Колкото по-малка е дебелината на периода, толкова по-тясна е градиентната област или тя напълно изчезва и интерфейсите са по-остри. Това е причина за по-бърза промяна в нанотвърдостта.



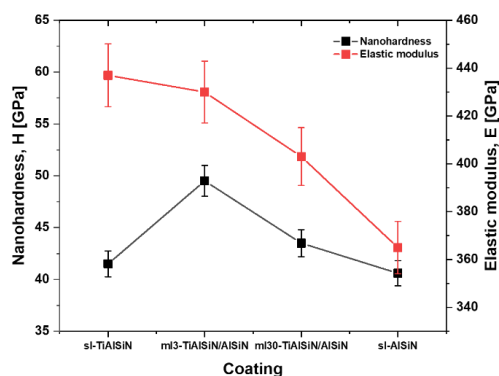
Фигура 4.2.1-1 Измерени криви на натоварване – разтоварване при сила на натоварване 30 mN на референтните еднослойни sl-TiAlSiN и sl-AlSiN и многослойните ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития.



Фигура 4.2.1-2 Зависимост на твърдостта от дълбочината на проникване при еднослойните sl-TiAlSiN, sl-AlSiN, многослойните ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN.

От зависимостите, представени на Фигура 4.2.1-3 се вижда, че многослойните покрития показват по-голяма твърдост в сравнение с еднослойните. За ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN са определени твърдости 49.5 ± 1.485 GPa и 43.4 ± 1.302 GPa съответно. Измерените твърдости за референтните sl-TiAlSiN и sl-AlSiN покрития са съответно 41.5 ± 1.425 GPa и 40.6 ± 1.218 GPa. Получените стойности на твърдостта определят разработените покрития като свръхтвърди. Твърдостта на нанокompозита зависи от различни фактори, като вида на избраните материали, т.е. типа на изградените химични връзки, образуването на твърд разтвор чрез внедряване на допълнителен елемент в кристалната решетка на основното съединение, намаляване размера на зърната, т.н. ефект на Хол-Петч и образуване на стабилна нанокompозитна структура [7, 8]. Добавянето на силиций в състава на разработените покрития оказва съществено влияние за образуването на нанокompозитна структура и повишаването на тяхната твърдост. Ефектът от включването на Si е широко изследван и е добре известно, че то води до няколко механизма отговорни за повишаване на твърдостта, в зависимост от процентното му съдържание. Съдържание на Si до 4 ат.% причинява намаляване на размера на зърната. Намалените размери на зърната възпрепятстват движението на дислокациите, което повишава твърдостта [9], т.н. втвърдяване от намален размер на зърната. Освен това, добавянето на малко количество Si подпомага образуването на фазата Ti(Al,Si)N в твърдия разтвор на покрития на базата на Ti-Al, което също повишава на твърдостта. Увеличаването на Si в състава на покритието от 4 ат.% до 10 ат.% води до образуването на тънка (~1 nm) аморфна фаза Si₃N₄ около нанокристалитите. Увеличената кохезионна граница между фазите Ti(Al,Si)N и Si₃N₄ възпрепятства плъзгането по границата на зърната [10], което също допринася за повишаване на твърдостта. Понататъшното увеличаване на Si в състава предизвиква увеличаване на аморфната фаза и намаляване на твърдостта.

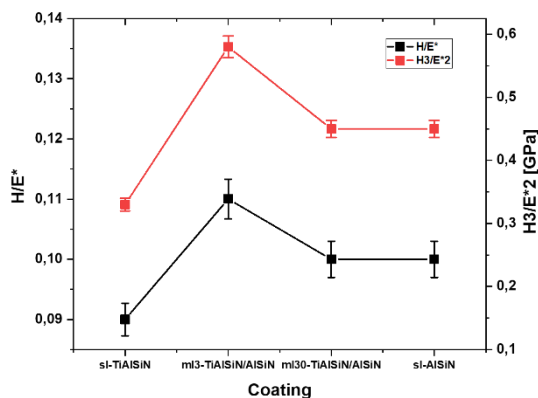
EDS анализът показва, че в разработените покрития съдържанието на Si варира от 4.02 ат.% до 8.80 ат.%. Както показаха резултатите от XRD и XPS анализите, това количество способства образуването на твърди разтвори TiAlN и AlSiN с размери на зърната съответно 12–17 nm и 4–5 nm, и аморфна фаза Si₃N₄. Следователно, три фактора определят свръхтвърдостта на разработените покрития: втвърдяване от намаляване на размера на зърната на кристалната фаза, втвърдяване от образуване на твърд разтвор и образуване на нанокompозитна структура. Тези фактори са решаващи за преодоляване на ефекта на намаляване на твърдостта от образуването на фазата AlN от вюрцитен тип дори в покритието sl-AlSiN.



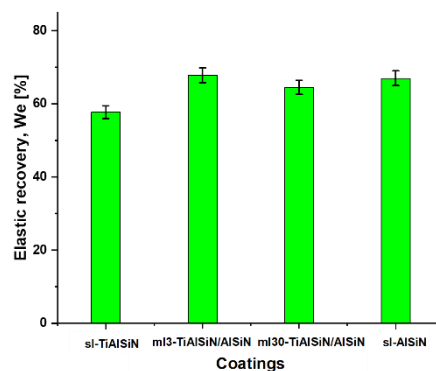
Фигура 4.2.1-3 Сравнение на твърдостта и модула на еластичност на sl-TiAlSiN, sl-AlSiN, ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития.

От Фигура 4.2.1-3 се вижда, че ml30-TiAlSiN/AlSiN демонстрира по-малка твърдост в сравнение с ml3-TiAlSiN/AlSiN. Прието е, че причината за повишение на твърдостта се дължи на съществуването на много интерфейси и малък период на модулация, които генерират значителни микронапрежения [11]. С увеличаване на микронапрежението размерът на зърната намалява. Следователно увеличаването на броя на подслоеве води до увеличаване на твърдостта. Изследването на механичните свойства показва, че твърдостта на ml3-TiAlSiN/AlSiN е по-висока. Същият ефект е докладван за многослойни структури TiAlSiN/VSiN [12]. Намаляването на твърдостта, поради увеличаване на броя периоди и намаляне на тяхната дебелина се обяснява с интерференцията на напречния стрес от съседните интерфейси, което води до прилагане на противоположна сила на отражение върху дислокацията, водеща до намаляване на максималния напречен стрес и съответно на твърдостта на покритията с много малък период на модулация [12]. Въпреки че дебелините на подслоеве в ml30-TiAlSiN/AlSiN са 44 nm и 79 nm, те не могат да се считат за много тънки. Следователно, екраниращият ефект на съседния интерфейс не може да обясни наблюдаваната по-ниска твърдост. Предполагаме, че наблюдаваният ефект е свързан със състава на покритието. Както показва XRD анализът, количеството на по-меката вюрцитна фаза в ml30-TiAlSiN/AlSiN е с 18% по-голямо от това в ml3-TiAlSiN/AlSiN, което предполага по-ниска твърдост. Действително, измерената твърдост на ml30-TiAlSiN/AlSiN е с 14% по-ниска от тази на ml3-TiAlSiN/AlSiN.

При измерване на твърдостта бяха определени модулите на еластичност 437 ± 13.11 GPa, 430 ± 12.9 GPa, 403 ± 12.09 GPa и 365 ± 10.95 GPa, съответно за sl-TiAlSiN, ml3-TiAlSiN/AlSiN, ml30-TiAlSiN/AlSiN и sl-AlSiN (Фигура 4.2.1-3). Получените стойности могат да се считат за малки за свръхтвърди покрития. Колкото по-малка е силата на връзката, толкова по-малък е модулът на еластичност на материала [13]. В изследваните покрития такава връзка е Al-N, със сила на връзката 297 ± 96 kJ/mol [14]. Количеството на фазата AlN в ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития е увеличено, спрямо това в sl-TiAlSiN покритие, в резултат на което модулът на еластичност е намалял. Най-нисък модул на еластичност е определен за sl-AlSiN покритие. Съотношенията H/E^* и H^3/E^{*2} са мярка за предварителна оценка на трибологичните свойства на покритията. В тези съотношения E^* е ефективен модул на еластичност, изчислен при коефициент на Поасон от $\nu = 0.25$ [12]. Съотношението H/E^* е мярка за свойството на покритията да се деформират еластично до разрушаването си. Счита се, че при $H/E^* \geq 0.1$, покритието има добра устойчивост на еластична деформация, нисък коефициент на триене и добра износоустойчивост. Съотношението H^3/E^{*2} дава информация за устойчивостта на покритието на пластична деформация. Фигура 4.2.1-4 показва, че многослойната архитектура значително подобрява якостта на ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN в сравнение с това на sl-TiAlSiN. Тези покрития също така притежават високо еластично възстановяване W_e , между 65% и 68%, което показва способността им да се възстановяват след външно въздействие.



(a)



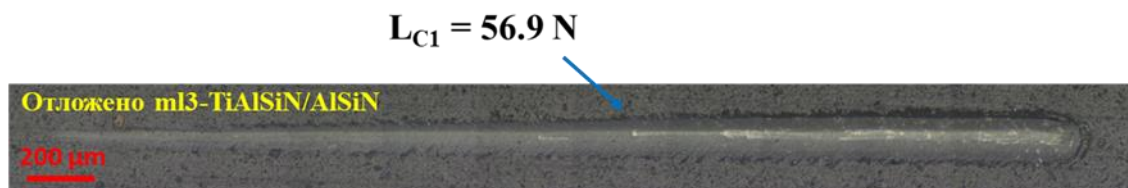
(б)

Фигура 4.2.1-4. Сравнение на еластично напрежение до разрушаване и съпротивление на пластична деформация (а) и еластично възстановяване (б) на sl-TiAlSiN, sl-AlSiN, ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития.

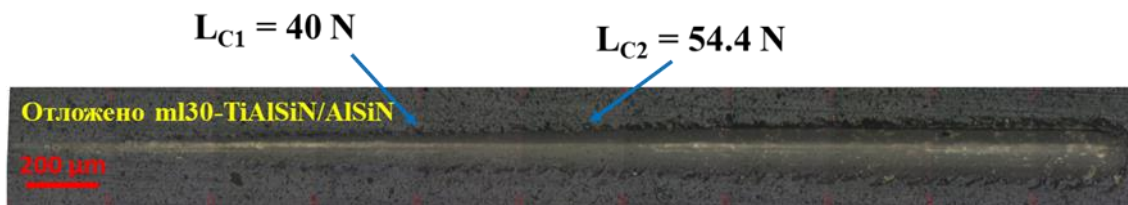
4.2.2 Адхезионна и кохезионна здравина

Силата на адхезия между нанесените покрития и субстратите порвоначално е изследвана чрез тест на надраскване на оборудването Compact Platform. Резултатите от тестовите с прогресивно натоварване до 30 N показаха, че няма открити критични нарушения във формираните следи. Това наложи провеждане на допълнителни тестове за оценка на адхезионната сила. За целта покритията бяха изследвани на трибологичния тестер Bruker UMT TriboLab оборудван със scratch модул с SSD камера Leica Optics с увеличение X5, X10 и X20. За провеждане на тестовите беше използван сферичен диамантен индентор Rockwell C с радиус при върха 200 μm . Адхезията се изследва при прогресивно натоварване от 2 до 100 N; дължина на следата 3 mm и скорост на натоварване 10 N/min.

На Фигура 4.2.2-1 са представени следите, образувани от тестовите като със стрелки са посочени местата, в които са наблюдавани критични нарушения. В Таблица 4.2.2-1 са обобщени отчетените стойности на нормалната сила и разстоянието от началото на следата до формираното нарушение. При ml3-TiAlSiN/AlSiN се забелязва единствено поява на напуквания при $L_{C1} = 56.9 \pm 0.85$ N, свързани основно с кохезионни нарушения. За ml30-TiAlSiN/AlSiN същият тип нарушения се появяват при $L_{C1} = 40 \pm 0.6$ N, а при достигане на 54.4 ± 0.82 N се появяват нарушения като отслояване/отлепване и огъване на покритието класифицирани като L_{C2} . Цялостно разрушаване на покритието и оголване до подложката, класифицирано като нарушение L_{C3} , не се установи за отложените ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития. Изследването на адхезията на двете покрития показва, че при ml30-TiAlSiN/AlSiN нарушенията се появяват при по-малки дължини на следата, което се дължи на по-малкия период на модулация и респективно наличието на по-голям брой интерфейси и свързаното с тях наличие на вътрешни напрежения.



(a)

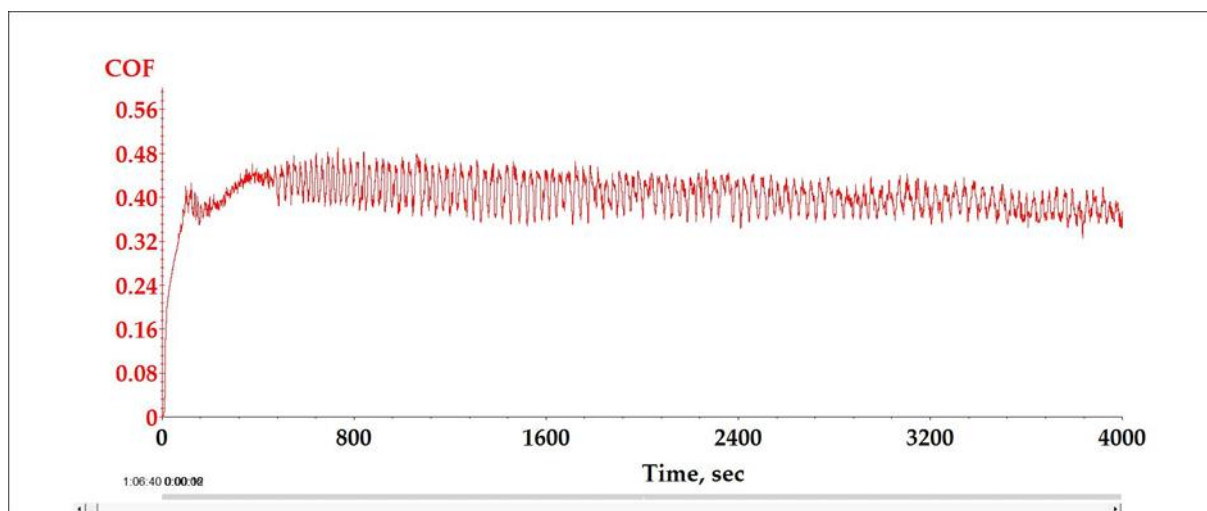


(б)

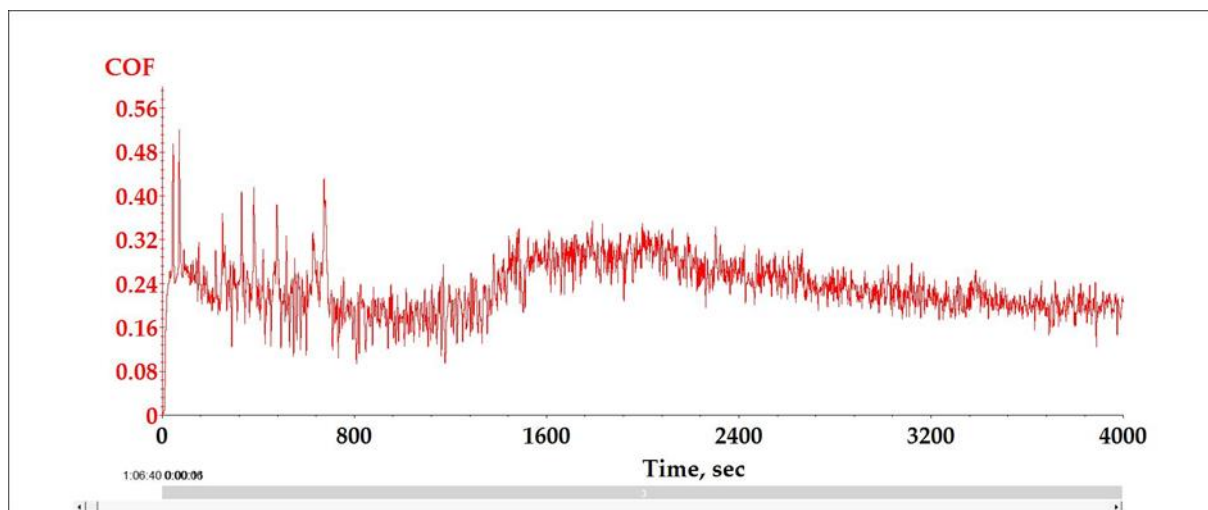
Фигура 4.2.2-1 Оптични микрографии на следи от тестове чрез надраскване на ml3-TiAlSiN/AlSiN (a) и ml30-TiAlSiN/AlSiN (б) периода на модулация.

4.2.3 Трибологични свойства

Един от параметрите, определящи трибологичните свойства на покритията е коефициентът на триене. Фигура 4.2.3-1 представя коефициентите на триене (CoF) на отложените ml3-TiAlSiN/AlSiN (a) и ml30-TiAlSiN/AlSiN (б) покрития. Всяка крива на триене се състои от начален етап (нестационарно състояние) и стационарен етап [15]. В началния етап на плъзгане коефициентът на триене е малък поради малка контактна площ между повърхността на покритието и контра тялото. С увеличение на времето на триене настъпва стационарен режим, характерен с нарастване на действителната контактна площ, поява на абразивни частици и бразди в следата от износване, което води до бързо повишение на коефициента на триене.



(a)



(б)

Фигура 4.2.3-1 Графики на CoF на отложени ml3-TiAlSiN/AlSiN (а) и ml30-TiAlSiN/AlSiN (б) многослойни покрития.

Графиката на ml3-TiAlSiN/AlSiN ясно показва периода на нестационарно състояние от 480 sec (1200 оборота), след който се наблюдава динамичен баланс в получените стойности и може да се приеме, че CoF остава стабилен. Формираните осцилации в прегресията на кривата предполагат образуване, периодично натрупване в контактната зона и периодично изчистване на остатъците от износване [16]. За това покритие беше определена средна стойност на CoF 0.4 ± 0.021 .

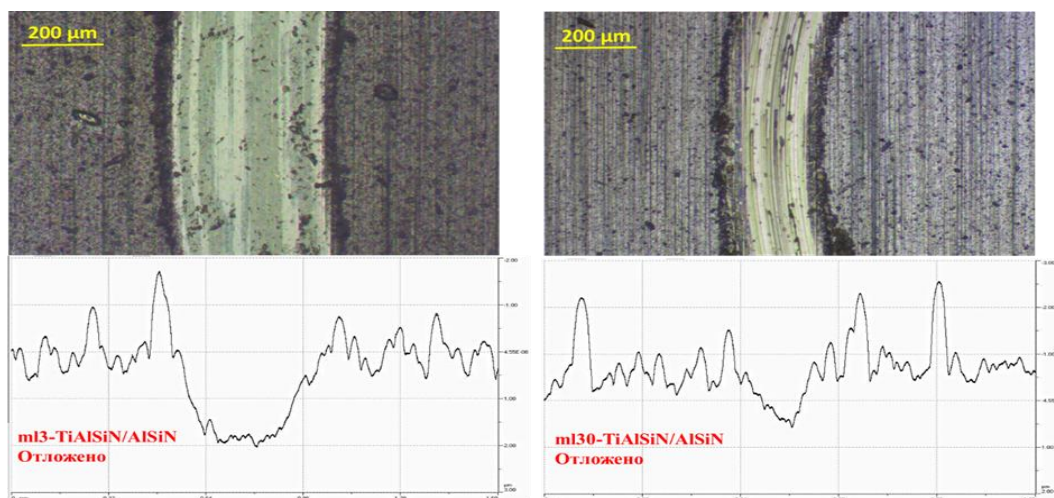
Развитието на кривата на триене за отложеното ml30-TiAlSiN/AlSiN демонстрира значително по-дълъг преходен период достигащ до 2700 sec (6750 оборота). От началото на теста до 1400 sec (3500 оборота) се наблюдава плато със значителни колебания в кривата и отчетена средна стойност за CoF 0.2 ± 0.012 . Изменението на CoF в този интервал предполага активно формиране на абразивни частици вследствие раздробяване на микроиздатините от повърхността на покритието. В следващият етап от хода на кривата от 1400 sec до 2700 sec се отчита увеличение на средната стойност на CoF до 0.26 ± 0.013 . Новообразуваното плато предполага наличие на достатъчно количество отломки/абразивни частици, попадащи в зоните на контактно износване и остъргващи повърхността на покритието. След 2700 sec се наблюдава намаляване на стойността на CoF до 0.23 ± 0.012 . Този трети етап може да се определи като стационарно състояние, при което грапавостта на контактните повърхности се е понижила, поради смилане на абразивните частици при продължаващото непрекъснато триене. Определеният среден CoF е 0.23 ± 0.013 . Тези вариации в поведението на коефициента на триене могат да се обяснят с повишеното вътрешно напрежение, съществуващо в покритията с много интерфейси [17]. В резултат на топлинния ефект това напрежение частично (или напълно) релаксира. Подобно поведение на CoF се наблюдава при покритията TiAlSiN/NiCr с 32 периода [18].

От представените графики и определените средни стойности за CoF може да се обобщи, че ml30-TiAlSiN/AlSiN имащо по-малък период на модулация демонстрира по-добро поведение, въпреки по-дългият период на нестационарно състояние.

След приключване на трибологичните изпитвания бяха снети профилите на износване в 4 участъка от формираните пътеки, разположени на 90 °C един спрямо друг. Определиха се ширините W и максималните дълбочини Pd на следите, след което бяха изчислени обемите на износения материал V (уравнение (2) от Раздел 2.3.4). В Таблица 4.2.3-1 са представени получените за всеки образец средни стойности от четирите участъка. На Фигура 4.2.3-2 са показани оптичните изображения на участъците от следите и съответните им профили, доближаващи се най-много до получените резултати.

Таблица 4.2.3-1 Ширини на следите от износване, максимални дълбочини и изчислени обеми на износване на отложени ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития.

Покритие	Шириния на пътеката, W [mm]	Максимална дълбочина, Pd [mm]	Износен обем, V [mm ³]
ml3-TiAlSiN/AlSiN	0.340 ± 0.017	0.00239 ± 0.00012	0.068 ± 0.0034
ml30-TiAlSiN/AlSiN	0.265 ± 0.013	0.00213 ± 0.0001	0.0047 ± 0.0002



Фигура 4.2.3-2 Снимки на износените следи и формирани профили от износване на отложени ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития.

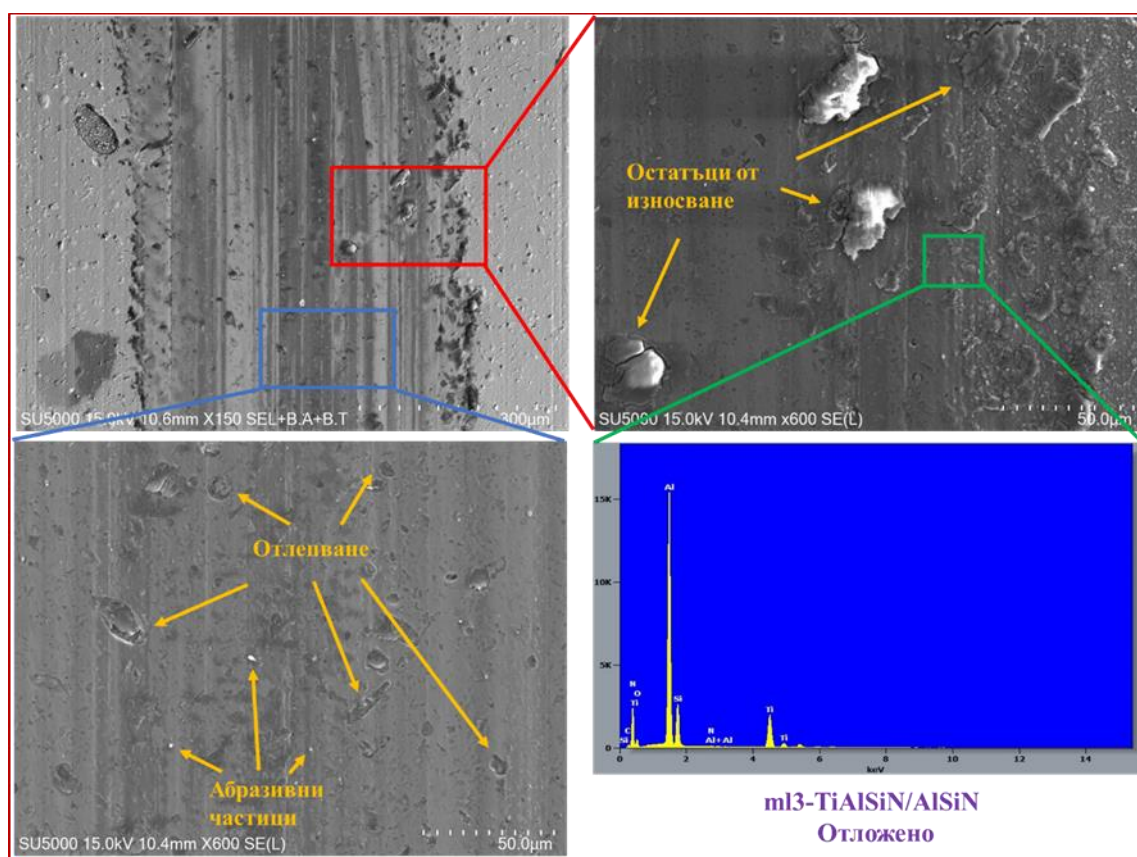
От получените данни е определена степента на износване K , представена в Таблица 4.2.3-2.

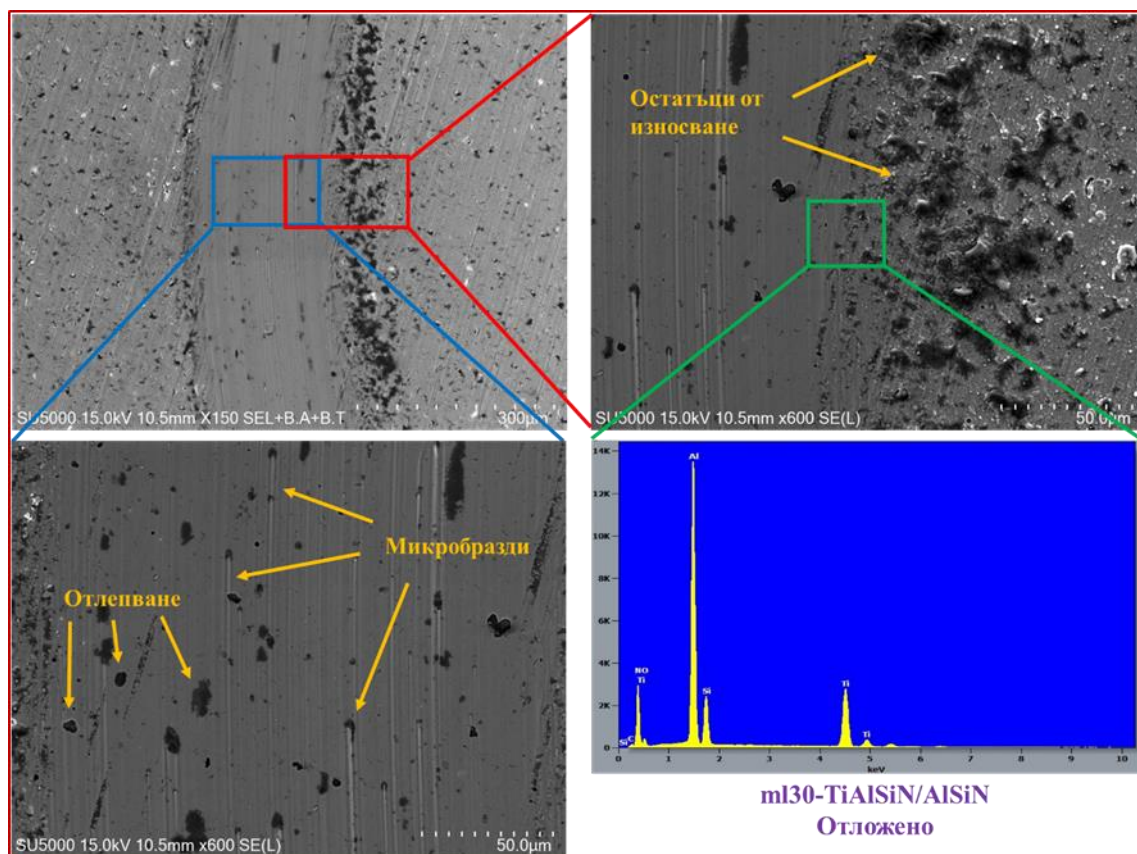
Таблица 4.2.3-2 Изчислени стойности за степен на износване на отложени ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития.

Покритие	Степен на износване, K [mm ³ /Nm]
ml3-TiAlSiN/AlSiN	$1.08 \pm 0.054 \times 10^{-5}$
ml30-TiAlSiN/AlSiN	$7.53 \pm 0.38 \times 10^{-6}$

При сравнение на получените резултати се вижда, че ml30-TiAlSiN/AlSiN покритие притежаващо по-голям брой интерфейси показва по-добра износоустойчивост.

С цел по-задълбочено проучване влиянието на периода на модулация върху трибологичното поведение на многослойните покрития е изследвана формираната морфология, представена на Фигура 4.2.3-3 и е определен елементният ѝ състав (Таблица 4.2.3-3).





Фигура 4.2.3-3 Морфология на следите от износване при отложени ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития.

От SEM микроснимките на ml3-TiAlSiN/AlSiN се забелязват много на брой отлепвания (adhesives) на покритието в следите, както и големи по размер остатъци (debris) от износване разположени в двата края на пътеките. На микроснимката с голямо увеличение, от средата на пътеката от износване се откриват и малки по размер абразивни частици. От наблюдаваните характеристики може да се заключи, че основният механизъм на износване е адхезивен [19] като паралелно с него протича и абразивен механизъм на износване, което обяснява формираните осцилации в хода на CoF кривите.

Оформената морфология на ml30-TiAlSiN/AlSiN също показва наличие на зони с отлепвания на покритието. Прави впечатление и големият брой образувани микробразди по посока на движение на образца спрямо тялото, доказващи абразивно износване между две тела. Това е причина да се приеме като доминиращ абразивният механизъм на износване [20] при това покритие.

Определените твърдости и адхезионна здравина на двете многослойни покрития, предполагат по-добро трибологично поведение на ml3-TiAlSiN/AlSiN, но получените резултати за коефициентите на триене, морфологията на износване и степента на износване показват обратното. Това може да бъде обяснено с адхезивният механизъм на износване, който се характеризира с по-висок CoF и степен на износване спрямо абразивният, при едни и същи условия на изпитване [19]. Причина за високият CoF е пренос на материал от една на друга повърхност, заради формиране на силни адхезионни връзки между триещите се повърхности, т.н. ” студени заварки ” [21].

Таблица 4.2.3-3 Елементен състав във формираните трибологични пътеки при отложени ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития.

Покритие	Елементна концентрация, at. %					
	C	N	O	Al	Si	Ti
ml3-TiAlSiN/AlSiN	3.7	35.9	10.3	31.9	7.5	10.7
ml30-TiAlSiN/AlSiN	3.0	38.6	6.5	29.3	7.1	15.4

При сравнение на елементния състав на двете отложени многослойни покрития се вижда, че атомните концентрации на алуминий и кислород, при ml3-TiAlSiN/AlSiN са по-високи от тези на ml30-TiAlSiN/AlSiN. Това може да се обясни с по-високата интензивност на износване при адхезивният механизъм наблюдаван при ml3-TiAlSiN/AlSiN. По-високата степен на износване иницира по-голямо износване, както на покритието, така и на контра тялото, което е Al_2O_3 . Отделените от контра тялото частици попадат в краищата на формиращата се пътека и се натрупват върху покритието.

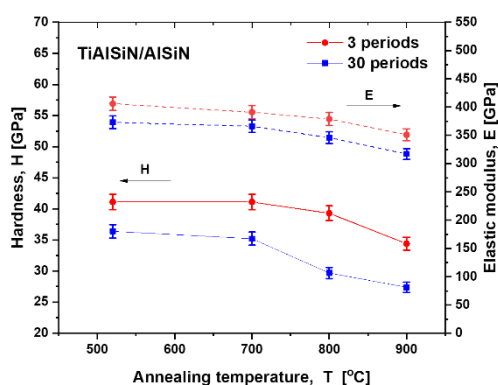
4.3 Зависимост на механичните и трибологични свойства от температурата на отгряване

4.3.1 Твърдост, модул на еластичност, еластична устойчивост до разрушаване и устойчивост на пластични деформации на температурно отгряти ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития

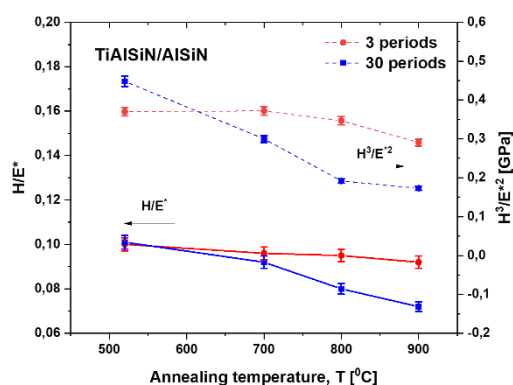
Твърдостта на отложените и термично третирани ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития е измерена в интервала на сили на натоварване от 20 mN до 200 mN. Резултатите, получени при натоварване от 30 mN, са използвани като представителни, тъй като са получени при максимална дълбочина на проникване под 330 nm. От кривите на натоварване – разтоварване е определена средна твърдост на отложените покрития 41.1 ± 1.23 GPa и 36.4 ± 1.09 GPa съответно за ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN.

Твърдостта на ml3-TiAlSiN/AlSiN остава непроменена след отгряване при 700 °C (Фигура 4.3.1-1 (a)). Повишаването на температурата до 800 °C предизвиква слабо намаляване на твърдостта до 39.3 ± 1.18 GPa. С отгряване при 700 °C на ml30-TiAlSiN/AlSiN се забелязва много малко понижение до 35.2 ± 1.06 като по-изразено намаление до 29.7 ± 0.89 GPa е измерено след отгряване до 800 °C. Полученият резултат при ml30-TiAlSiN/AlSiN предполага релаксация на напреженията на деформация, съществуващи на интерфейсите, което също може да допринесе за намаляване на твърдостта. По-нататъшното повишаване на температурата засилва процеса на релаксация на микронапреженията, което води до понататъшно намаляване на твърдостта. Стойности от 34.4 ± 1.03 GPa за ml3-TiAlSiN/AlSiN и 27.4 ± 0.82 GPa за ml30-TiAlSiN/AlSiN бяха определени след отгряване при 900 °C. Модулът на еластичност

следва подобна зависимост с повишение на температурата. Установено е понижение на модула на еластичност с 55 GPa за ml3-TiAlSiN/AlSiN и 56 GPa за ml30-TiAlSiN/AlSiN, отгряти на 900 °C спрямо получените стойности на отложените покрития. Поведението на твърдостта и модула на еластичност по време на термична обработка до 900 °C влияе на съотношенията H/E^* и H^3/E^{*2} (Фигура 4.3.1-1 (б)). Според зависимостта на съотношението H/E^* от температурата, ml3-TiAlSiN/AlSiN показва по-добра устойчивост на еластична деформация до разрушаване. Това се дължи на по-стабилния състав и структура, изразяващи се в по-стабилни твърдост и модул на еластичност. Въпреки добрата стабилност на модула на еластичност по време на нагряване в ml30-TiAlSiN/AlSiN, неговата устойчивост на еластични деформации намалява значително от 0.1 ± 0.003 до 0.072 ± 0.0022 . Този резултат се дължи на по-голямото намаляване на твърдостта на това покритие. То показва същата тенденция на зависимостта на устойчивостта на пластични деформации спрямо температурата на отгряване. Определената стойност на отложеното ml30-TiAlSiN/AlSiN е 0.448 ± 0.013 GPa. Въпреки това, тя намалява рязко до 0.126 ± 0.004 GPa по време на отгряването. Поведението ml3-TiAlSiN/AlSiN демонстрира по-добра стабилност срещу пластични деформации. Неговото съотношение H^3/E^{*2} се променя от 0.370 ± 0.011 GPa за отложеното покритие до 0.291 ± 0.009 GPa за температурно отгрятото при 900 °C, което предполага и по-добра устойчивост на износване. Тези резултати определят, че ml3-TiAlSiN/AlSiN има по-добри механични свойства.



(a)



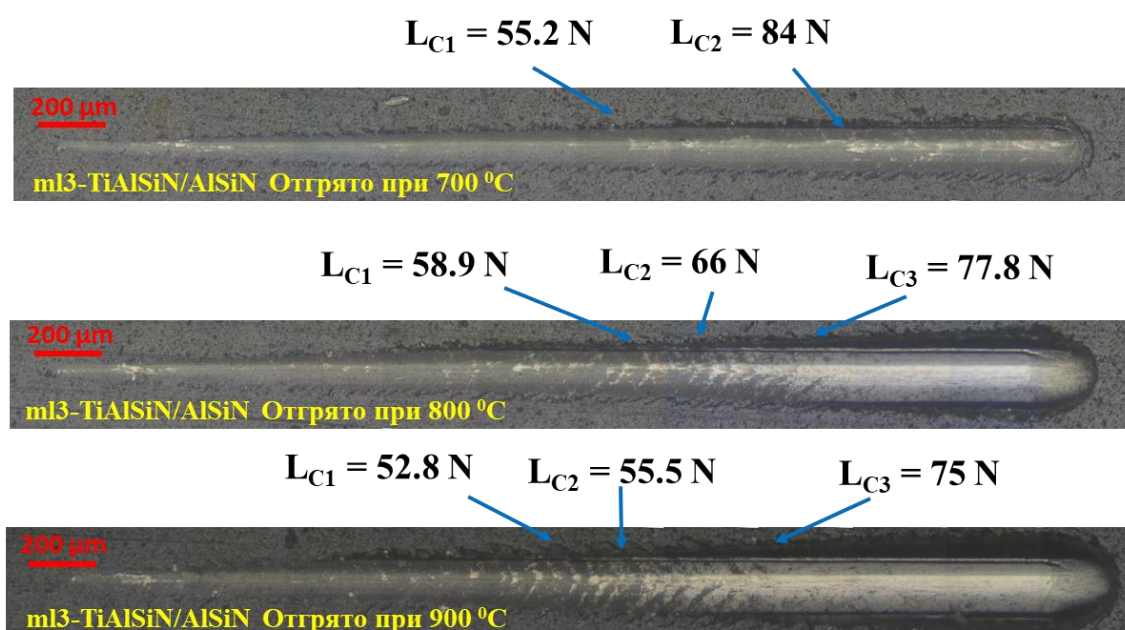
(б)

Фигура 4.3.1-1. Зависимост на механичните свойства на покритията ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN от температурата на отгряване: (a) твърдост и модул на еластичност; (б) устойчивост на еластична и пластична деформация.

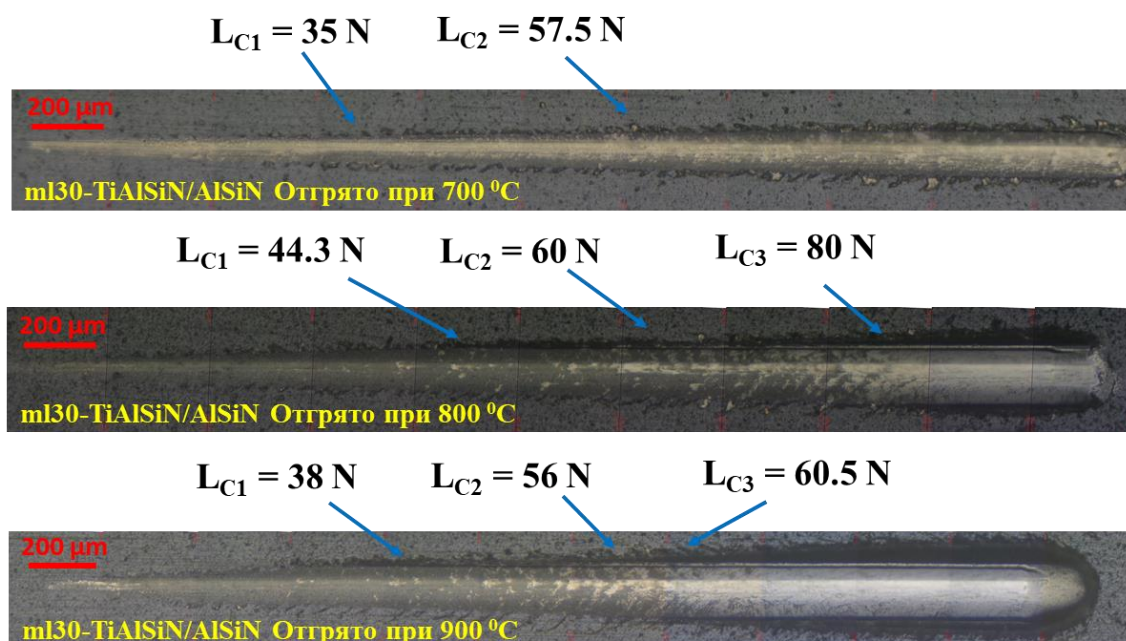
4.3.2 Адхезионна и кохезионна здравина на температурно отгряти ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития

За изследване на адхезионната и кохезионна здравина на термично третираните многослойни покрития се повториха тестовите с надраскване до 100 N. На Фигура 4.3.2-1 са представени следите от изпитванията като със стрелки са указани местата от пътеките с наблюдавани критични нарушения. В Таблица 4.3.2-1 са посочени стойностите на нормалната сила, при която е настъпило нарушението, както и разстоянието от началото на следата, съответно при температури на третиране от 700 °C

до 900 °C. Вижда се, че първите кохезионни нарушения L_{C1} за ml3-TiAlSiN/AlSiN настъпват в интервал на нормалната сила от 52.8 ± 0.79 N до 58.9 ± 0.88 N. При ml30-TiAlSiN/AlSiN, L_{C1} се наблюдава при значително по-малки сили, в диапазона от 35.0 ± 0.53 N до 44.3 ± 0.66 N. Поява на отслояване и огъване L_{C2} за ml3-TiAlSiN/AlSiN се отчита от 55.5 ± 0.83 N до 84.0 ± 1.26 N. Докато при ml30-TiAlSiN/AlSiN, L_{C2} се откриват от 56.0 ± 0.84 N до 60.0 ± 0.9 N. За образците отгряти при високи температури и на двете покрития се наблюдава цялостно разрушаване на покритието и оголване до подложката L_{C3} . При ml3-TiAlSiN/AlSiN L_{C3} настъпва с достигане на 77.8 ± 1.17 N за образца отгрят при 800 °C и 75.0 ± 1.13 N за отгрятият при 900 °C. В ml30-TiAlSiN/AlSiN, L_{C3} се проявяват при 80.0 ± 1.2 N за отгрятият при 800 °C и $L_{C3} = 60.5 \pm 0.91$ N след отгряване при 900 °C.



(a)



(б)

Фигура 4.3.2-1 Оптични микроснимки на следи от тестове чрез надраскване на температурно отгряти ml3-TiAlSiN/AlSiN (а) и ml30-TiAlSiN/AlSiN (б) покрития.

Изследването на влиянието на температурата върху адхезионно-кохезионните свойства на покритията показва запазване на тенденцията, установена при отложените покрития, които не са термично третиране. Установено беше, че покритията с по-малък период на модулация показва по-лоши адхезионни характеристики. При по-ниската температура на отгряване 700 °C разликата в кохезионните сили е силно изразена, докато с увеличаване на температурата на третиране разликата в адхезионно-кохезионните сили на двете покрития намалява. Това може да се обясни с релаксацията на вътрешните напрежения в покритията при високо-температурното третиране, в резултат на което тяхното влияние върху адхезионно-кохезионните свойства на покритията намалява.

Таблица 4.3.2-1 Критични натоварвания на температурно отгряти TiAlSiN/AlSiN покрития.

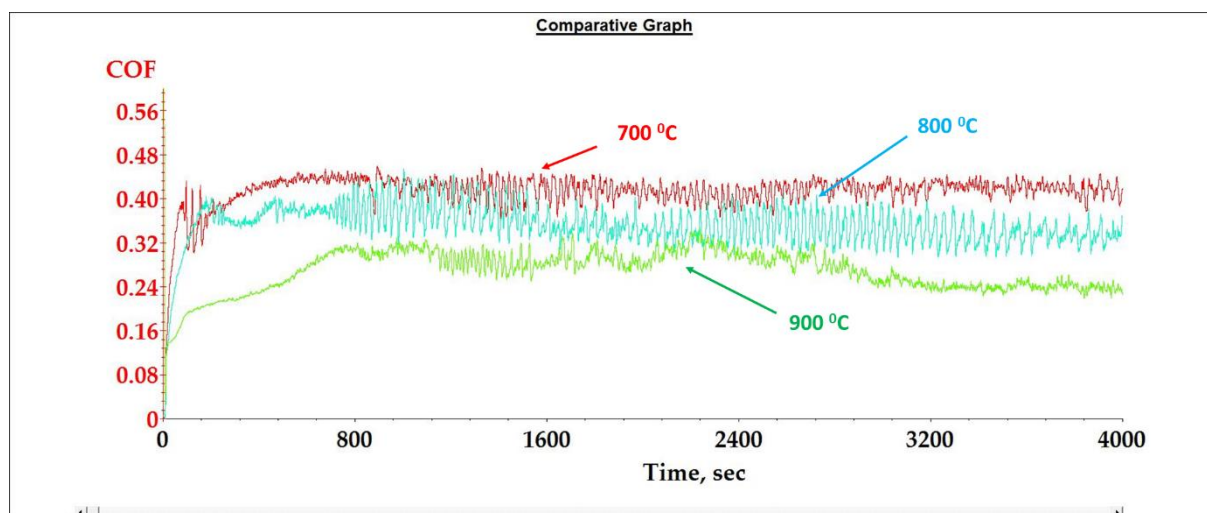
Покритие		L _{C1}		L _{C2}		L _{C3}	
		F ₁ [N]	l ₁ [mm]	F ₂ [N]	l ₂ [mm]	F ₃ [N]	l ₃ [mm]
TiAlSiN/AlSiN 3 периода	700 °C	55.2±0.83	1.63	84.0±1.26	2.5	-	-
	800 °C	58.9±0.88	1.79	66.0±0.99	1.97	77.8±1.17	2.32
	900 °C	52.8±0.79	1.56	55.5±0.83	1.64	75.0±1.13	2.26
TiAlSiN/AlSiN 30 периода	700 °C	35.0±0.53	1.00	57.5±0.86	1.70	-	-
	800 °C	44.3±0.66	1.30	60.0±0.9	1.77	80.0±1.2	2.4
	900 °C	38.0±0.57	1.10	56.0±0.84	1.65	60.5±0.91	1.86

4.3.3 Трибологични свойства на температурно отгряти ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития

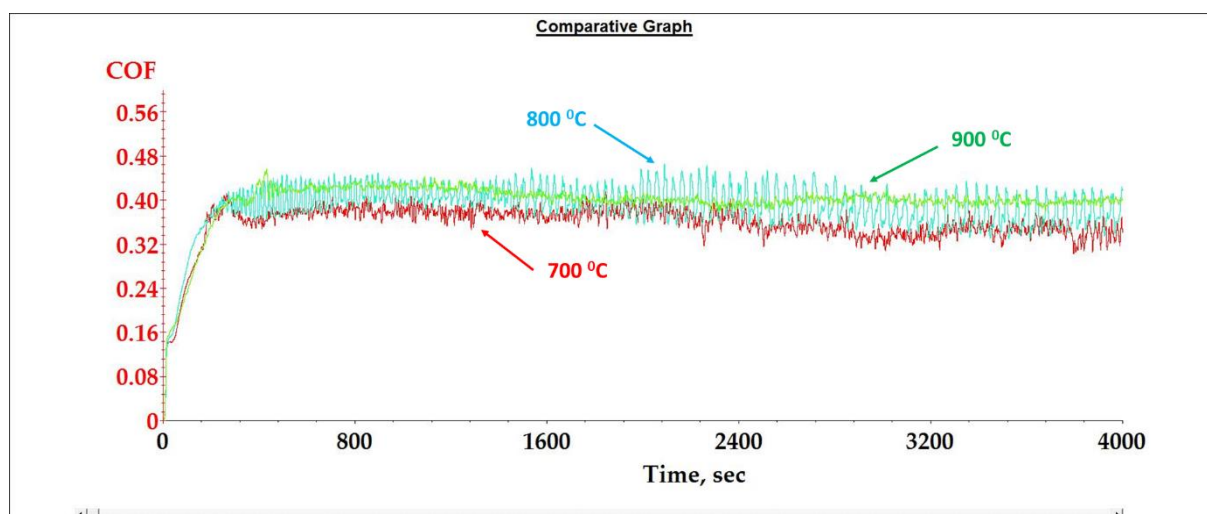
На Фигура 4.3.3-1 са представени обобщените графики на коефициента на триене на двете покрития отгряти при различни температури. Покритието ml3-TiAlSiN/AlSiN показва близки по продължителност начални етапи (нестационарно състояние), в които CoF се увеличава. При 700 °C началният етап приключва на 870 sec (2175 оборота), за 800 °C на 720 sec (1800 оборота), а при отгряването на 900 °C покритие CoF расте до 790 sec (1975 оборота). След приключване на началният етап покритията отгряти при 700 °C и 800 °C демонстрират равновесно състояние с наблюдавани осцилации в хода на кривите подобни на кривата получена при трибо-теста на отложеното ml3-TiAlSiN/AlSiN. Определените средни стойности на CoF за това покритие са 0.41±0.021 за 700 °C и 0.35±0.018 за 800 °C. Кривата на отгряването при 900 °C ml3-TiAlSiN/AlSiN показва осезаемо колебание на коефициента на триене. След приключване на периода на

нестационарно състояние от 790 сек (1975 оборота) се наблюдава област с трептения и пикове в амплитудата на кривата до 3000 сек (7500 оборота). Отчетената вариация може да се обясни с повишеното повърхностно окисление след температурното отгряване при 900 °C [22], както и с резултатите от XPS анализа, показващи преобладаващото присъствие на Ti-O и Al-O върху повърхността на TiAlSiN слой на ml3-TiAlSiN/AlSiN нагрято при тази температура. След 3200 сек (8000 оборота) се отчита понижение в стойността на триене и кривата става гладка. Определената средна стойност на CoF е 0.27 ± 0.014 .

Наблюдаваната тенденция в етапите на нестационарно състояние за ml3-TiAlSiN/AlSiN е установена и за отгрятите при същите температури ml30-TiAlSiN/AlSiN (Фигура 4.3.3-1 (б)). Впечатление прави почти три пъти по-кратката им продължителност от 250 сек (625 оборота), след което кривите запазват относително постоянни стойности. Получените средни стойности за CoF показват малко повишение с увеличаване на температурата на отгряване като при 700 °C стойността е 0.36 ± 0.018 , за 800 °C е 0.39 ± 0.02 и при 900 °C е 0.40 ± 0.02 , което предполага относителна стабилност на CoF за тези покрития до температури от 900 °C.



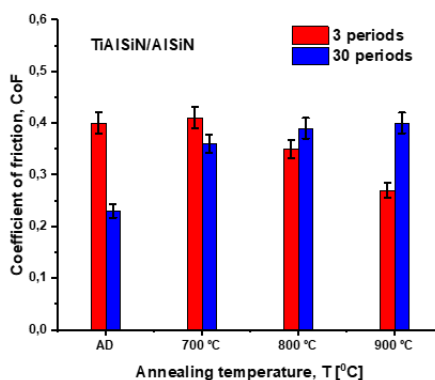
(a)



(б)

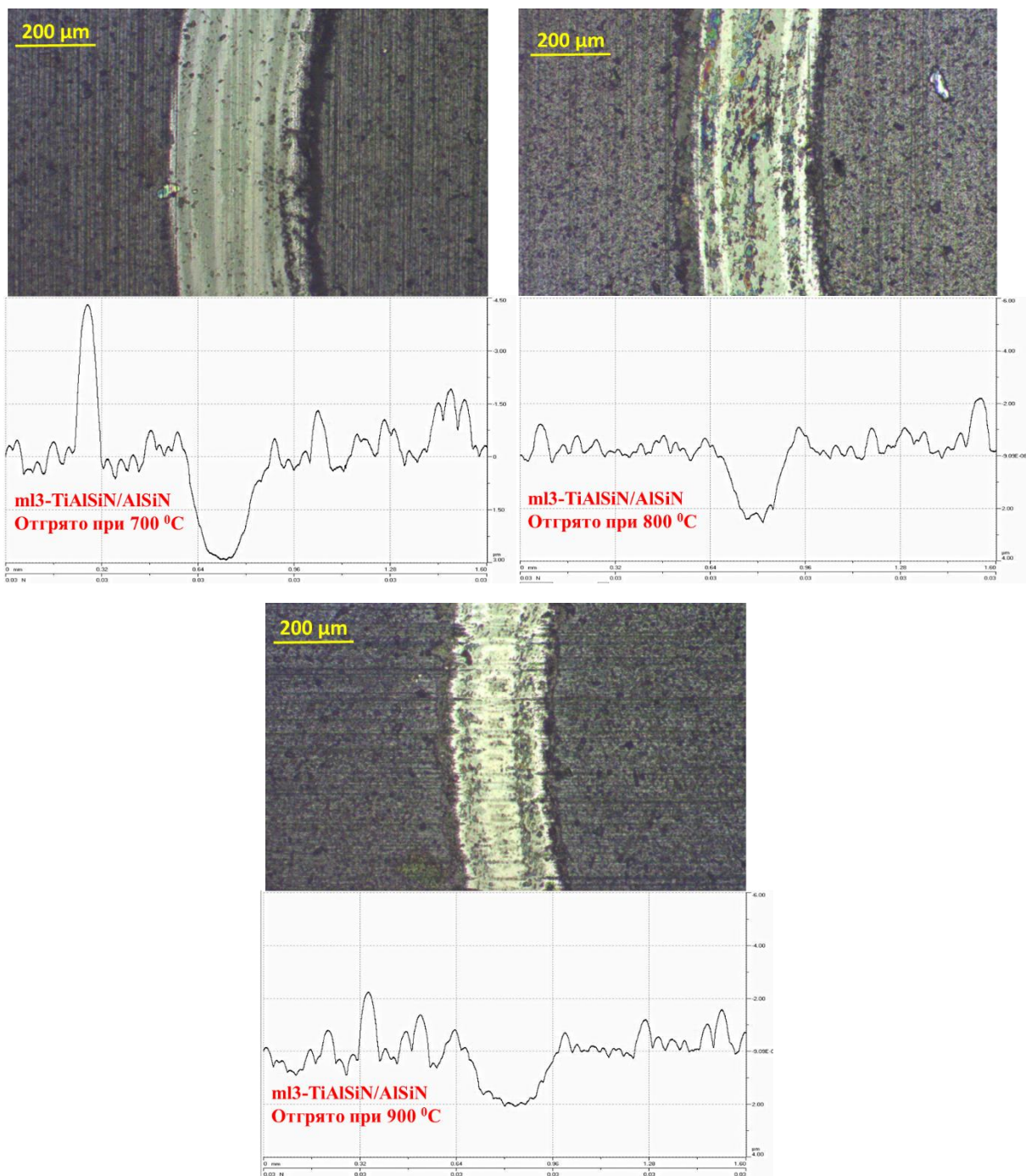
Фигура 4.3.3-1 Графики на коефициента на триене на покрития ml3-TiAlSiN/AlSiN (а) и ml30-TiAlSiN/AlSiN (б) при различни температури на отгряване.

Зависимостта на коефициента на триене като функция от температурата на ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития е представена на Фигура 4.3.3-2. За ml3-TiAlSiN/AlSiN се забелязва, че нагряването му до 700 °C не оказва влияние, но по-нататъшното повишение на температурата довежда до понижение на коефициента на триене, което е индикация за намаляване на триенето. Подобно поведение предполага висока адхезивна якост [23], която беше потвърдена с получените резултати от тестовете с надраскване. Обратна тенденция на изменение на коефициента на триене демонстрира ml30-TiAlSiN/AlSiN, при което CoF се повишава заедно с температурата. Тази зависимост показва, че след третиране при температури ≥ 700 °C в повърхността на покритията настъпват изменения, които водят до увеличаване на триенето и оттам повишаване на коефициента на триене.

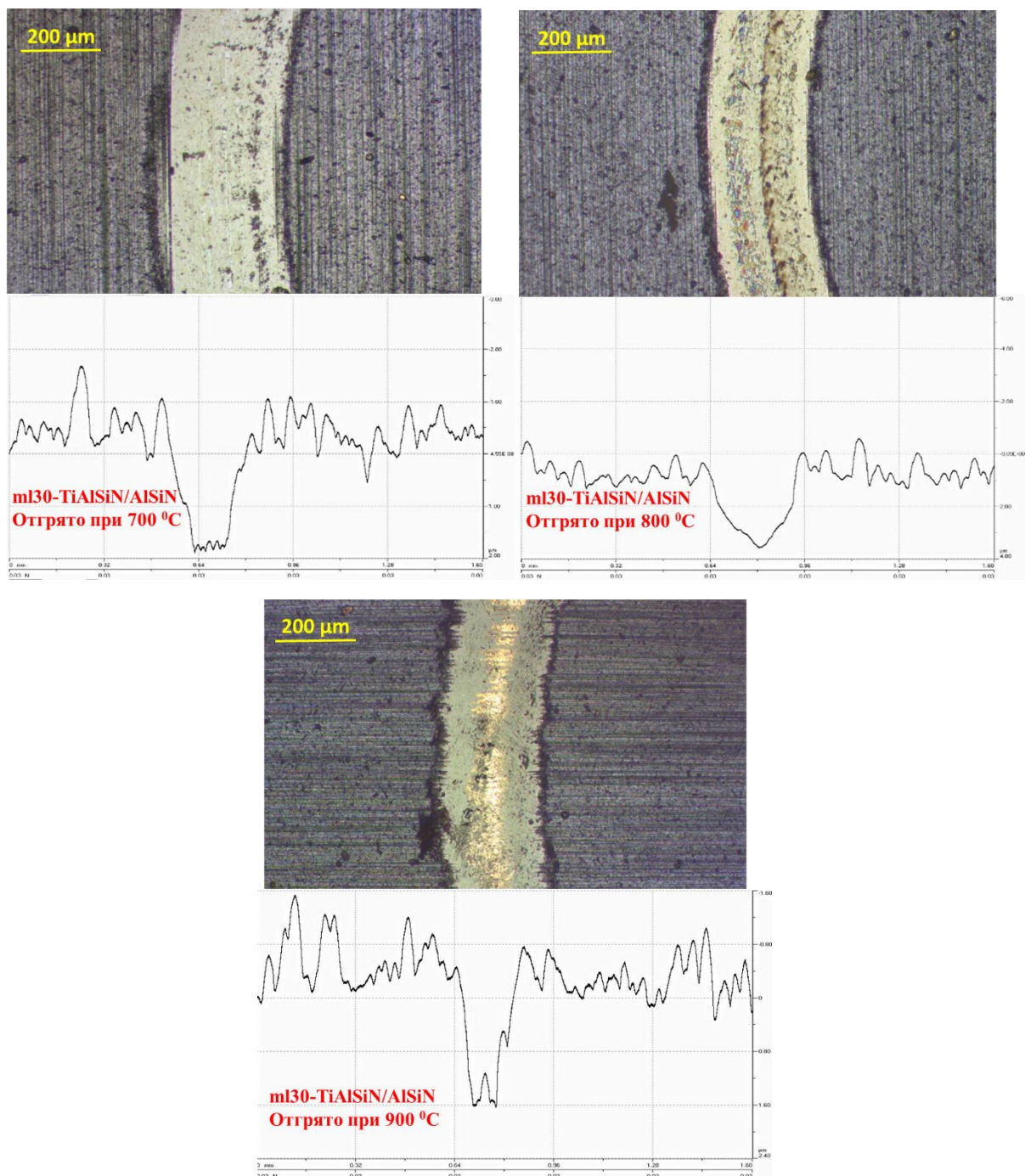


Фигура 4.3.3-2 Зависимост на коефициента на триене от температурата на отгряване на покритията ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN.

Същата методика, използвана за оценка на формираните профили на пътеките от износване при отложените покрития се използва и за температурно отгрятите. На Фигура 4.3.3-3 са показани оптичните изображение на следите и получените профили на износване за двете покрития при различните температури на обработка. В Таблица 4.3.3-1 са представени получените средни стойности на ширините W , максималните дълбочини Pd и изчислените износените обеми V за всеки образец от четирите изследвани участъка. Данните от изчислената степен на износване K са представени в Таблица 4.3.3-2.



(a)



(б)

Фигура 4.3.3-3 Оптични изображения на износените следи и формираните профили от износване за m13-TiAlSiN/AlSiN (а) и m130-TiAlSiN/AlSiN (б) температурно отгряти многослойни покрития.

Таблица 4.3.3-1 Ширини на следите от износване, максимални дълбочини и изчислени обеми на износване за m13-TiAlSiN/AlSiN и m130-TiAlSiN/AlSiN температурно отгряти многослойни покрития.

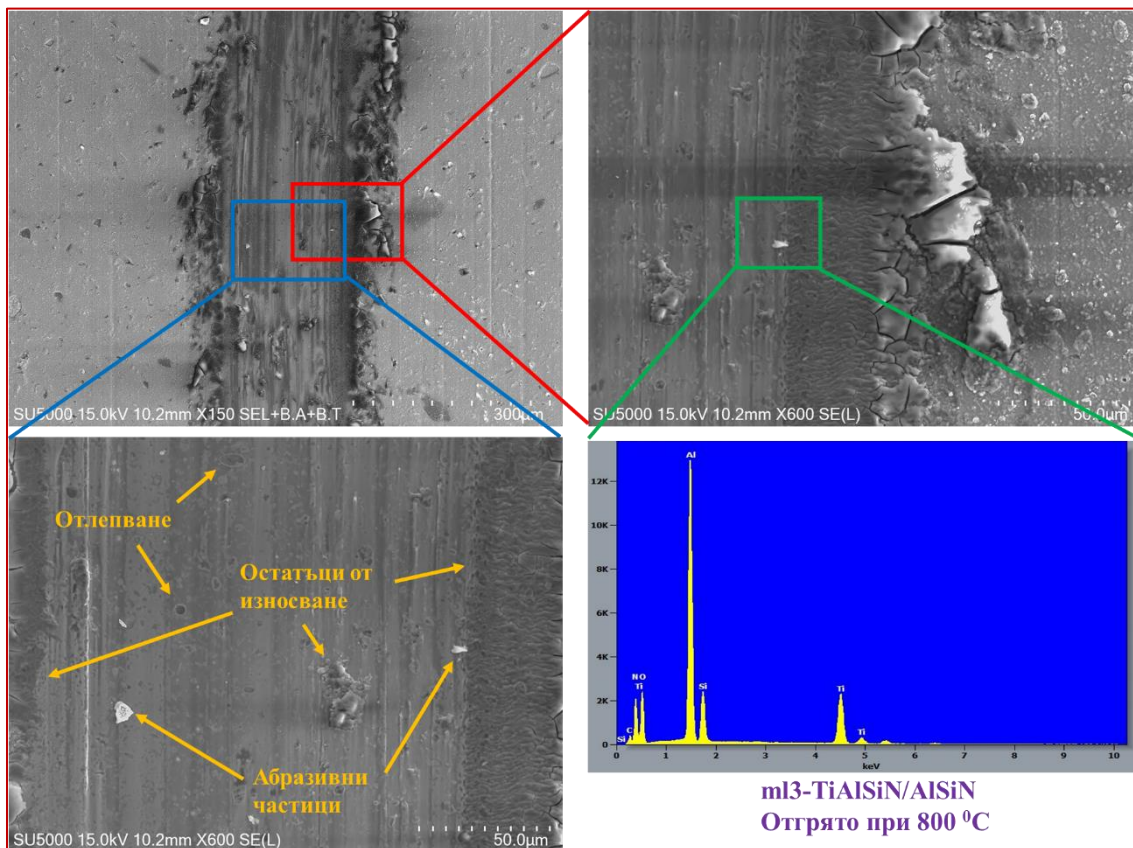
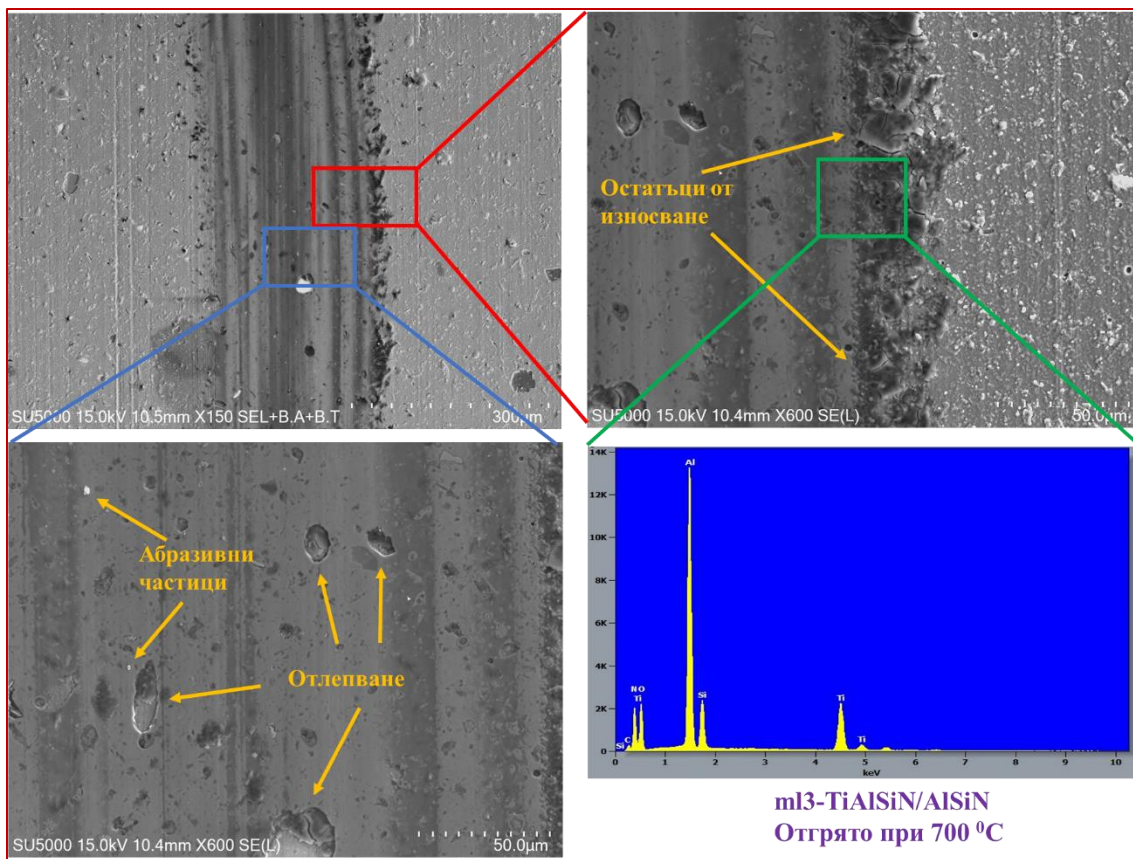
Покритие		Ширината на пътеката, W [mm]	Максимална дълбочина, Pd [mm]	Износен обем, V [mm ³]
ml3-TiAlSiN/AlSiN	700 °C	0.28±0.014	0.00258±0.0001	0.0060±0.0003
	800 °C	0.275±0.014	0.00218±0.0001	0.0050±0.0003
	900 °C	0.31±0.016	0.00176±0.00009	0.0046±0.0002
ml30-TiAlSiN/AlSiN	700 °C	0.285±0.014	0.002284±0.0001	0.0055±0.0003
	800 °C	0.305±0.015	0.002385±0.0001	0.0061±0.0003
	900 °C	0.260±0.013	0.00246±0.0001	0.0054±0.0003

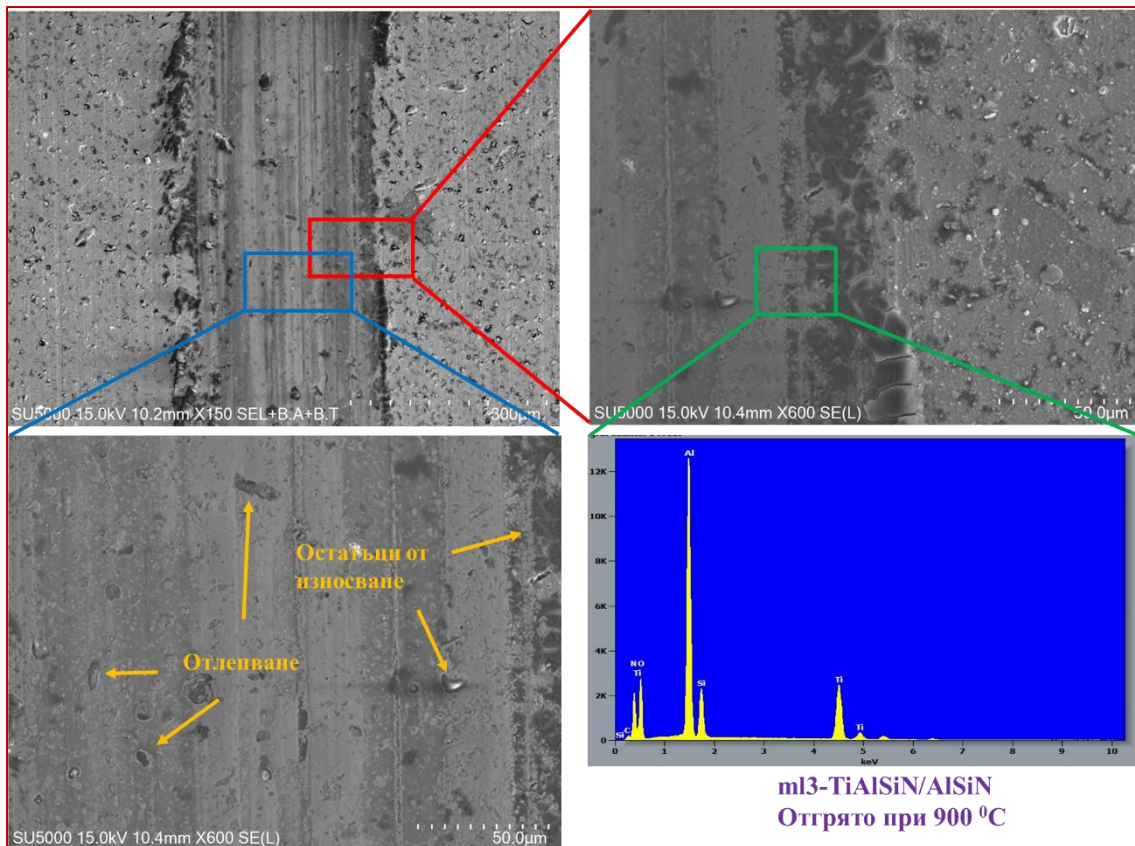
Таблица 4.3.3-2. Стойности на степента на износване при ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN отгряти при различни температури.

Покритие		Степен на износване, K [mm ³ /Nm]
ml3-TiAlSiN/AlSiN	700 °C	$9.63 \pm 0.48 \times 10^{-6}$
	800 °C	$7.99 \pm 0.40 \times 10^{-6}$
	900 °C	$7.27 \pm 0.36 \times 10^{-6}$
ml30-TiAlSiN/AlSiN	700 °C	$8.68 \pm 0.43 \times 10^{-6}$
	800 °C	$9.70 \pm 0.49 \times 10^{-6}$
	900 °C	$8.53 \pm 0.43 \times 10^{-6}$

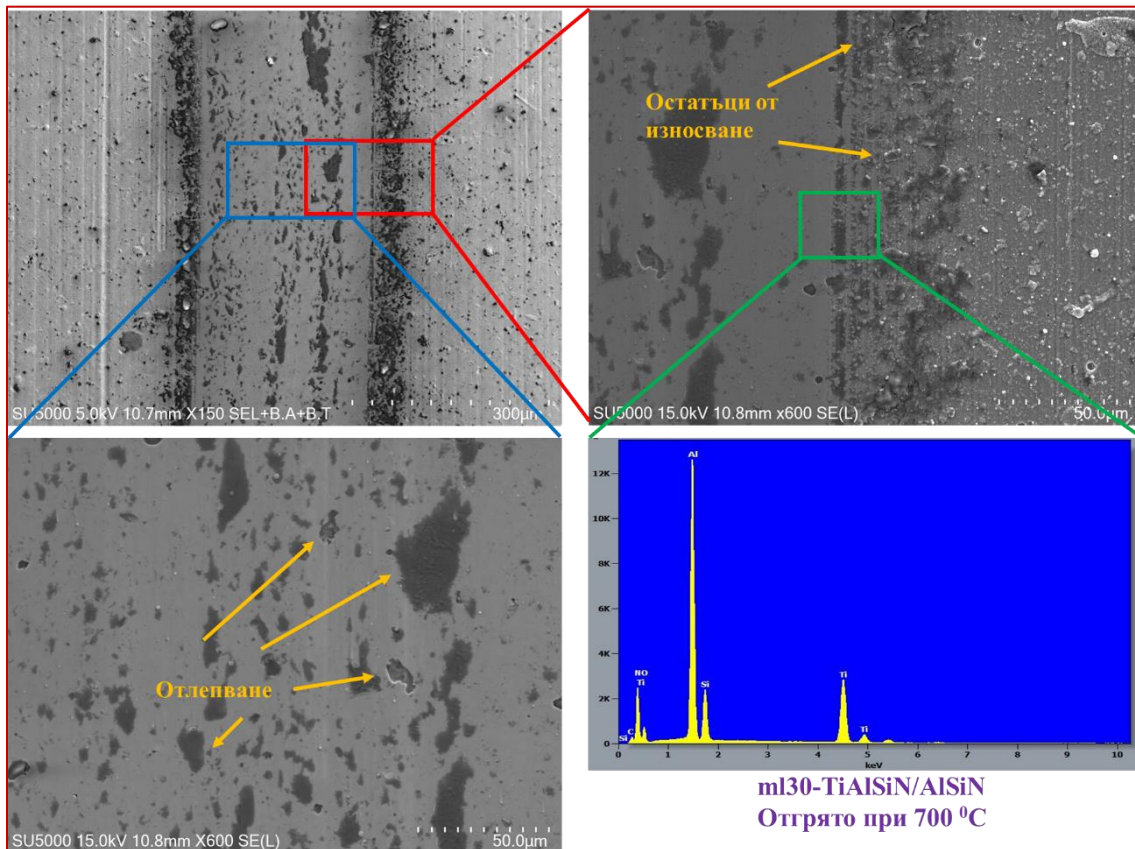
От получените резултати за ml3-TiAlSiN/AlSiN се вижда, че с увеличаване на температурата на отгряване, дълбочината на проникване, степента на износване и ширината на пътеката (с изключение на тази при 900 °C) плавно намаляват, което показва подобрене на износоустойчивостта. Обратно поведение демонстрира ml30-TiAlSiN/AlSiN. С повишение на температурата на отгряване максималната дълбочина нараства, увеличава се ширината на следата, както и степента на износване. Изключение в тази тенденция също се забелязва при 900 °C за ml30-TiAlSiN/AlSiN. Получената ширина на пътеката е по-малка от тази при 800 °C, а изчислената степен на износване е по-ниска от тази при 700 °C.

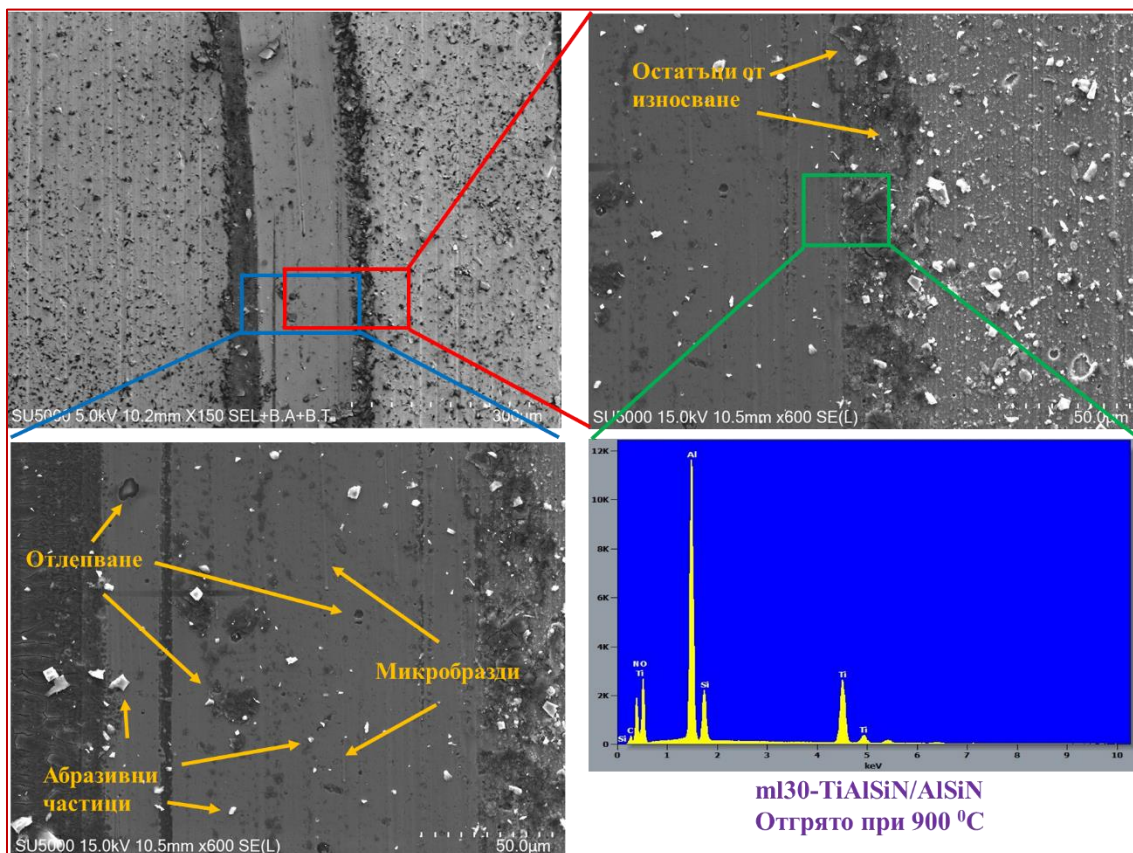
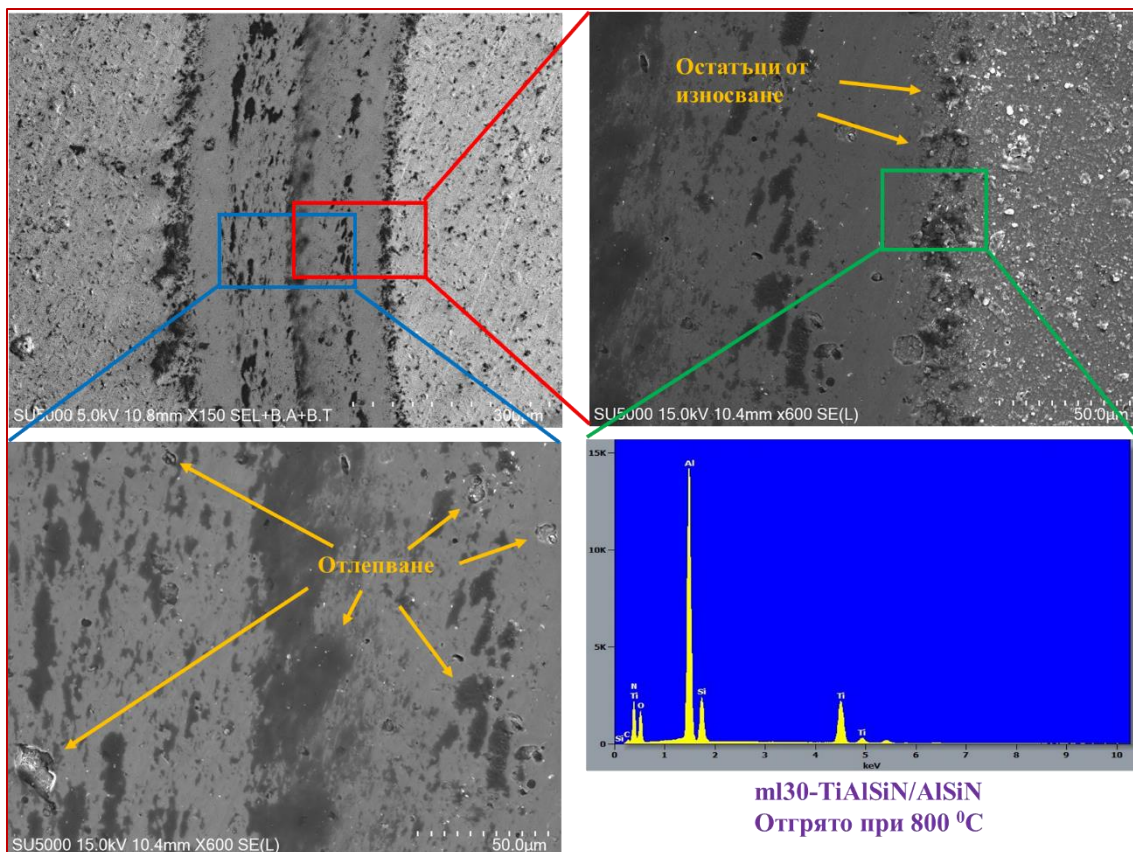
Морфологията на следите от износване в зависимост от температурата при различните периоди на модулация е представена на Фигура 4.3.3-4. В същата част на следите е определеният елементен състав, който е обобщен в Таблица 4.3.3-3.





(a)





(6)

Фигура 4.3.3-4 Морфология на следите от износване при температурно отгряти ml3-TiAlSiN/AlSiN (а) и ml30-TiAlSiN/AlSiN (б) многослойни покрития.

Таблица 4.3.3-3 Определен елементен състав във формираните трибологични пътеки на отгрятите при различни температури ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN покрития.

Покритие		Елементна концентрация, at. %					
		C	N	O	Al	Si	Ti
ml3-TiAlSiN/AlSiN	700 °C	3.7	23.8	32.2	24.5	5.5	10.3
	800 °C	1.9	19.2	35.2	23.6	5.4	14.6
	900 °C	2.5	22.2	36.9	22.6	5.1	10.7
ml30-TiAlSiN/AlSiN	700 °C	4.7	32.9	14.7	26.5	6.4	14.9
	800 °C	3.2	26.6	26.4	27.0	6.0	10.8
	900 °C	4.0	20.1	37.4	21.7	5.1	11,8

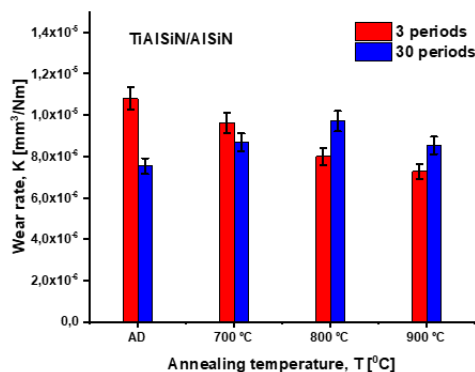
Морфологията на отгрятите при 700 °C ml3-TiAlSiN/AlSiN (Фигура 4.3.3-4 (а)) и ml30-TiAlSiN/AlSiN (4.3.3-4 (б)) показва голям брой зони с отлепвания на покритията. Тези характеристики определят адхезивният механизъм на износване като основен. За ml3-TiAlSiN/AlSiN прави впечатление и наличие на малки по размер и брой абразивни частици, индикиращи наличие на втори – абразивен механизъм. От EDS анализа е установено наличие на висока атомна концентрация на кислород и при двете покрития, предполагаща паралелно протичане на допълнителен оксидационен механизъм на износване като при ml3-TiAlSiN/AlSiN концентрацията е по-голяма спрямо тази на ml30-TiAlSiN/AlSiN, т.е. окислението при него е по-ясно изразено. Следователно, за ml3-TiAlSiN/AlSiN покритието, наличието на трети – оксидационен механизъм е причина за понижаване на CoF спрямо този на неотгрявания образец. Докато при ml30-TiAlSiN/AlSiN, промяната от абразивен механизъм при неотгрявания образец, на адхезивен механизъм за образец отгрят на 700 °C води до повишение на CoF.

В ml3-TiAlSiN/AlSiN отгрятия при 800 °C покрития (Фигура 4.3.3-4 (а)) се забелязва понижаване на броя отлепвания, но има наличие на голямо количество образувани остатъци от износване, а от EDS анализа се установява повишена концентрация на кислород и понижаване на азота. Следователно може да се каже, че доминира окислителният механизъм с паралелно протичащ адхезионен механизъм на износване. За ml30-TiAlSiN/AlSiN (4.3.3-4 (б)) се забелязва увеличение на броя отлепвания спрямо образца със същото покритие, но отгрят при 700 °C. Количеството на отложените в края на следата остатъци от износване при ml30-TiAlSiN/AlSiN е по-малък в сравнение с това при ml3-TiAlSiN/AlSiN. EDS анализът установи и при двете покрития повишение на кислорода и понижаване на азота. Така формираната морфология и получен елементен състав предполагат образуване на оксиди като TiO₂, SiO₂ и Al₂O₃ [24]. Получените стойности за кислорода са по-високи при ml3-TiAlSiN/AlSiN в сравнение с тези при ml30-TiAlSiN/AlSiN. Това означава, че при ml3-TiAlSiN/AlSiN оксидационният механизъм доминира като паралелно с него протича адхезионен, докато при ml30-

TiAlSiN/AlSiN също се наблюдава окисление, но основният механизъм на износване остава адхезионният.

Морфологията на отгрятият при 900 °C образец на ml3-TiAlSiN/AlSiN (Фигура 4.3.3-4 (а)) запазва характеристиките, наблюдавани при по-ниските температури. Като отчетената концентрация на кислород се повишава, предполагаща по-стабилно формиране на окиси. Образуваните оксиди действат като „твърд лубрикант“ в контактните зони, намалявайки скоростта на износване [25-28] и понижавайки CoF. Микроснимките на следата от износване при 900 °C на ml30-TiAlSiN/AlSiN покритие (4.3.3-4 (б)) показват малко на брой следи от отлепване на покритието, но се откриват много абразивни частици, а измерената ширина на пътеката е най-малка. Резултатите от анализа на елементния състав на следата от този образец показват най-високо съдържание на кислород, което предполага формиране на голямо количество оксиди. Подобно поведение е наблюдавано от Wan и колеги [29] при изследване поведението на износване и механизма на разрушаване на TiAlSiN покритие при висока температура. Малката степен на износване при 900 °C за ml30-TiAlSiN/AlSiN се обяснява с образуване на равномерен оксиден филм, но по-ниската твърдост на покритието влошава устойчивостта на оксида. Поради напреженията, генерирани от процеса на износване, се формира четвърти механизъм на износване, определян като "умора на материала", водещ до появата на пукнатини и отделяне на части от трибооксидния слой. Тези цикли на образуване на оксиден слой (окислително износване); напукване, разрушаване и отстраняване на отломки (износване от умора); и последващото повторно образуване на оксиди води до значително увеличаване на степента на износване, в сравнение с ml3-TiAlSiN/AlSiN покритие при същата температура на отгряване.

Представената на Фигура 4.3.3-5 зависимост на степента на износване от температурата показва, че за ml3-TiAlSiN/AlSiN зависимостта е линейна. Покритието повишава своята износоустойчивост с увеличаване на температурата като това се дължи на няколко фактора: запазване на голяма твърдост при високи температури, по-добрата адхезия и формиране на стабилен оксиден филм, водещ до понижение на CoF. Степента на износване за ml30-TiAlSiN/AlSiN показва обратна тенденция. При температурно нетретираният – AD образец се наблюдава абразивно износване. С повишение на температурата до 700 °C механизмът на износване се променя от абразивен на адхезивен, което обяснява повишението на CoF и степента на износване. Този тип механизъм е доминиращият и при 800 °C. При достигане на 900 °C се наблюдава понижение на степента на износване, дължащо се на окисление на подслоевите. В резултат на по-ниската твърдост и по-слабите адхезионно-кохезионни сили на покритието, настъпва разрушаване на по-малкия период на модулация, в следствие умора на материала. Разрушените подслоеве създават абразивни частици в контактната зона, които се отстраняват и това води до увеличаване на степента на износване.



Фигура 4.3.3-5 Зависимост на степента на износване от температурата на отгряване в ml3-TiAlSiN/AlSiN и ml30-TiAlSiN/AlSiN.

Резултатите от изследването на TiAlSiN/AlSiN покрития с различни периоди на модулация показват, че няколко фактора определят трибологичните им свойства. Комбинирането на по-твърд подслой с по-еластичен в периода на покритието благоприятства неговата устойчивост на еластични деформации, изразена със съотношението H/E^* . В по-дебелия подслой с по-висока еластичност напрежението се разпределя в по-голям обем и покритието е по-устойчиво на еластични и пластични деформации [30]. Следователно твърдостта и устойчивостта на еластична деформация в зависимост от периода на модулация са основните фактори, определящи трибологичното поведение. В резултат на това, в ml3-TiAlSiN/AlSiN покритието, коефициентът на триене и скоростта на износване намаляват поради образуването на оксиди в следата на износване, което води до по-добро трибологично поведение при повишени температури.

4.4 Изводи към Глава 4

Резултатите от изследването на механичните и трибологични свойства на разработените TiAlSiN-AlSiN покрития определят следните изводи:

1. Разработените покрития демонстрират повишена твърдост от 41.1 GPa и 36.4 GPa за 3- и 30-периодните покрития, съответно, която е постигната чрез реализиране на трите механизма: нанокompозитна структура, формиране на твърд разтвор в нанокристалитите и намаляване на техния размер. Покритията с по-високи периоди на модулация демонстрират висока температурна твърдост от 34.4 GPa след нагряване при 900 °C, което предполага по-добра стабилност на твърдостта. При покритията с по-малък период на модулация е установено по-голямо намаление на твърдостта от 36.4 GPa до 29.7 GPa при същата термична обработка, в резултат на релаксация на по-голямото вътрешно напрежение поради увеличения брой интерфейси. Този резултат показва, че при многослойни покрития с малък период на модулация съществен фактор за повишената твърдост са вътрешните напрежения, част от които релаксират при високотемпературно третиране.

2. Високотемпературната твърдост допринася за повишена устойчивост на еластични и пластични деформации и подобрена устойчивост на износване при високи работни температури. Три-периодните покрития показват термично стабилна висока устойчивост на еластична деформация, H/E , която малко намалява от 0.1 при стайна

температура до 0.092 при 900 °C. Тези покрития притежават и по-добра стабилност срещу пластична деформация, изразена в малка промяна от 0.37 GPa до 0.29 GPa на съотношението H^3/E^{*2} при отгряване от стайна температура до 900 °C.

3. Увеличаването на броя на интерфейсите в покритието с малък период на модулация допринася за увеличаване на вътрешните напрежения, което води до нестабилност на механичните свойства, изразяваща се в по-бързо намаляване на твърдостта и устойчивостта на еластични и пластични деформации. Намаляването на устойчивостта на пластични деформации е в съответствие с намалената устойчивост на износване.

4. Това изследване показва, че чрез комбиниране на подслоя с висока твърдост с по-дебел слой с по-голяма еластичност, може да се постигне подобрене в устойчивостта на еластични и пластични деформации, т.е., може да се подобри здравината на покритието.

5. Проведените тестове за изследване на адхезионните сили на покритията към субстрата показаха много добра сила на сцепление като за ml3-TiAlSiN/AlSiN не се наблюдават нарушения до 50 N, а за ml30-TiAlSiN/AlSiN до 35 N. Следователно, ml3-TiAlSiN/AlSiN покритието е с 42% по-устойчиво на външни въздействия.

6. Трибологичните тестове показаха, че периодът на модулация влияе различно върху поведението на покритието при повишени температури поради разликата в доминиращите механизми на износване. Окислителният механизъм на износване доминира в покритията с голям период на модулация и степента на износване намалява с повишаване на температурата, докато в покритията с по-нисък период на модулация преобладава абразивното износване, което води до нарастваща скорост на износване.

7. Резултатите от това изследване показаха, че полезен подход при създаването на устойчиви на температура покрития е комбинацията от многослойна архитектура с нанокomпозитни структурирани подслоеви от периода. В тези покрития може да се постигне повишена твърдост, което води до подобрена механична устойчивост и устойчивост на износване при високи температури.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ОБОБЩЕНИЕ НА РЕЗУЛТАТИТЕ ОТ РАБОТАТА ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

В резултат от работата по разработване и изследване на изнosoустойчиви нанокoмпoзитни покpития с модулиран състав за многофункционални приложения е постигнато следното:

1. Създадено е мултислойно нанокoмпoзитно покpитие $\text{TiAlSiN}/\text{AlSiN}$.

На база анализ на съществуващата литература по проблема са определени елементният състав и архитектурата на разработваното покpитие. За да се постигне поставената цел е избрана мултислойна структура с период, състоящ се от два подслоя, единият от които е с доминиращо съдържание на титан, а другият на алуминий.

2. Разработена и оптимизирана е технология за нанасяне на мултислойното нанокoмпoзитно покpитие $\text{TiAlSiN}/\text{AlSiN}$.

За да се изследва влиянието на периода на модуляция върху свойствата на създаденото покpитие са разработени две модификации на технологията за нанасяне на покpития с 3 периода и 30 периода.

3. Изследвани са морфологията, съставът и структурата в зависимост от периода на модуляция на покpитието.

SEM/EDS анализът установи, че морфологията на покpитието на повърхността се състои от матрица и инкорпорирани капки, които са присъщи на метода на нанасяне. Тя не се влияе от броя на периодите, съставлящи покpитието. Изследването на напречното сечение показва, че увеличаването на броя на интерфейсите влияе върху броя на капките инкорпорирани в покpитието. И двете покpития имат плътна структура, като не е установен колонен растеж. Изследването на структурата и фазовият състав показва, че те не се влияят от периода на модуляция. Покpитията имат нанокoмпoзитна структура, състояща се от нанокристали от твърдите разтвори TiAlN и AlSiN , инкорпорирани в аморфна матрица от Si_3N_4 . В 30-периодното покpитие масовият процент на нанокристалите AlSiN е 1.2 пъти по-голям от този в покpитието с по-голям период на модуляция, което е причина за по-малката твърдост.

4. Изследвани са механичните свойства в зависимост от периода на модуляция на покpитието.

Изследването на твърдостта определи максимални твърдости 49.5 GPa and 43.4 GPa за 3- и 30-периодното покpитие, съответно, който резултат ги определя като свръхтвърди. Установено е, че намаляване на периода на модуляция води до намаляване на твърдостта, в резултат на което намалява устойчивостта на еластични и пластични деформации. Тестовите на надраскване с натоварване до 100 N показаха, че двете покpития имат много добра адхезионна здравина като не са установени следи от цялостно разрушаване на покpитието. При 3-периодното покpитие е установена стабилна адхезионна здравина, докато при покpитието с 30 периода се наблюдават нарушения при натоварване 54 N, указващи намаляване на адхезионната здравина.

5. Изследвани са трибологичните свойства в зависимост от периода на модулация на покритието.

За да се определи видът на механизма на износване са изследвани морфологията на образуваните следи и елементният им състав. Това изследване установи, че модулацията на периода влияе съществено върху механизмите на износване и от там на степента на износване. Покритието с по-голям период на модулация има малко по-голяма степен на износване ($1.08 \pm 0.054 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$) от 30-периодното покритие ($7.53 \pm 0.38 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$), което се дължи на различните механизми на износване. При 3-периодното покритие механизмът е адхезионен, докато при 30-периодното той е абразивен.

6. Проведени са температурни тестове за изследване на свойствата на многослойните нанокompозитни покрития в температурния интервал $700^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$.

Тези изследвания установиха, че морфологията, структурата и архитектурата на двете покрития не се влияят от температурата на третиране. Ограничено повърхностно окисление от 1,9 ат.% и 1,5 ат.% кислород е идентифицирано върху повърхността на покритията с 3 и 30 периода, съответно, след третиране при 900°C . Покритието с по-голям период на модулация демонстрира висока температурна твърдост от 34.4 GPa след нагряване при 900°C , докато за покритието с по-малък период на модулация тази стойност е 29.7 GPa. По добрата температурна устойчивост на твърдостта на покритието с по-голям период на модулация определя по-добра устойчивост на еластични и пластични деформации, както и намаляване на износването с повишаване на температурата на третиране.

Резултатите от работата по дисертационния труд показват, че поставената цел е постигната. Разработено е свръхтвърдо нанокompозитно износоустойчиво покритие TiAlSiN/AlSiN, което е устойчиво при температури до 900°C . Изследването на механичните и трибологичните свойства на покритията с различни периоди на модулация в зависимост от температурата на третиране установи, че три-периодното TiAlSiN/AlSiN покритие е по-подходящо за високотемпературни приложения. Това го характеризира като многофункционално и приложимо в различни области на индустрията, включително и при „сухо“ машинно обработване.

ИЗВОДИ И ПОСТИГНАТИ РЕЗУЛТАТИ В ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Темата на дисертационния труд разглежда един от основните проблеми в създаването на покрития за индустриални приложения, а именно съчетаването на свръхвисока твърдост с повишена еластичност. Поставените цел и задачи са свързани с решаването на актуални проблеми, касаещи температурната стабилност на архитектурата, структурата и състава на покритията, които определят температурната устойчивост на техните основни функционални свойства - механични и трибологични.

В процеса на работа по изпълнение на поставените задачи и постигане на целта са постигнати следните резултати:

I. Научно постижение.

На базата на получените резултати за фазовият състав на покритието е обяснен механизмът, позволяващ преодоляване на крехкостта на свръхтвърдите покрития и постигането на голяма еластичност. В състава на покритието се разграничат две области: едната, доминирана от наноъерна $\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$, и втората, в която преобладават наноъерна $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$. Различният химичен състав на нанокристалите съответства на различни химични връзки между елементите, като всяка от тях има различна енергия. Известно е, че физичните и механичните свойства на твърдите тела зависят от здравината на връзката. Енергията на връзката влияе пряко върху модула на еластичност на материала. Колкото по-голяма е енергията на връзката, толкова по-голям е модулът на еластичност на материала. Два основни типа връзки се разпознават в кристалната фаза на покритието $\text{TiAlSiN}/\text{AlSiN}$. Единият от тях е свързан с по-силната Ti-N връзка (464 kJ/mol) а вторият е свързан с по-слабата Al-N връзка ($297 \pm 96 \text{ kJ/mol}$). По този начин, поради модулацията на състава на покритието, модулът на еластичност също се променя. Поради по-голямото количество Al в състава, влиянието на Al-N връзките е доминиращо, което води до намаляване на общия модул на еластичност на модулираното нанокompозитно покритие $\text{TiAlSiN}/\text{AlSiN}$ в сравнение с нанокompозита TiAlSiN .

II. Научно-приложни постижения.

1. За първи път е предложена многослойна архитектура, в която периодът има изцяло нанокompозитна структура.

Разработено е многослойно покритие $\text{TiAlSiN}/\text{AlSiN}$ с период съставен се от два подслоя, единият от които е свръхтвърд нанокompозит (TiAlSiN), а другият е нанокompозит с по-голяма еластичност (AlSiN). Това съчетание оформя нанокompозитна структура, състояща се от две фази, наноъерна и аморфна фаза. Наноъерността фаза е образувана от кристали на твърдите разтвори TiAlSiN и AlSiN . Наноъерната са инкорпорирани в аморфна матрица Si_3N_4 . Тази архитектура и нанокompозитната структура осигуряват съчетание на свръхтвърдост и малък модул на еластичност, с което се постига повишена устойчивост на покритието. По този начин, благодарение на

подходящия многослоен дизайн и структура, беше създадено покритие, съчетаващо предимствата на нанокompозитите и многослойните структури.

2. За първи път е разработена и оптимизирана технология за нанокompозитно многослойно покритие.

Разработената технология е оптимизирана и модифицирана да нанасяне на многослойно нанокompозитно покритие TiAlSiN/AlSiN с различни периоди на модулация. Технологичните режими осигуряват формирането на нанокompозитна структура на периода и мултислойна архитектура.

3. Получени са резултати за механичните свойства на разработеното многослойно нанокompозитно покритие TiAlSiN/AlSiN.

Получените резултати за механичните свойства на покритието TiAlSiN/AlSiN потвърдиха предимствата на разработената архитектура и структура пред нанокompозитите или многослойните покрития. Изследванията установиха, че постигнатата свръхтвърдост се дължи на три фактора: нанокompозитната структура, формиране на твърд разтвор в кристалитите и намаляване на размера им. Субслоят с по-малък модул на еластичност осигурява подобрена еластичност на покритието. В резултат на повишената твърдост и еластичност се подобряват устойчивостта на покритието на еластични и пластични деформации, а също така и еластичното възстановяване след външно въздействие. Установено е, че механичните свойства зависят от периода на модулация.

4. Получени са резултати за трибологичните свойства на разработеното многослойно нанокompозитно покритие TiAlSiN/AlSiN.

Изследвани са адхезионно-кохезионната здравина на покритието, коефициентът на триене и устойчивостта на износване. Изследванията установиха зависимост на тези параметри от състава на подслоевите и периода на модулация. Определен е съставът на следите от трибологичните тестове, който е използван за определяне и обяснение на механизма на износване. Установено е, че механизмът на износване зависи от периода на модулация.

5. Получени са резултати за термичната стабилност на структурата и състава, механичните и трибологични свойства на разработеното многослойно нанокompозитно покритие TiAlSiN/AlSiN.

Изследването на състава и структурата установи, че термичната обработка до 900 °C не променя структурата и архитектурата на покритието. Нанокompозитна структура от наноърна TiAlN и AlSiN, инкорпорирани в аморфна Si₃N₄ матрица не се променя. Термично стабилната структура предотвратява интердифузията и осигурява стабилност на интерфейсите между подслоевите и периодите. Този факт е съществено предимство на получените покрития, тъй като структурната стабилност по време на високотемпературна обработка е предпоставка за стабилни механични и трибологични свойства. Получените резултати показват, че след нагряване при 900 °C твърдостта намалява, което е обяснено със спинодалното разлагане на твърдия разтвор TiAlN. Въпреки това тя остава достатъчно голяма за индустриални приложения. Високотемпературната твърдост допринася за повишената устойчивост на еластични деформации и подобрената износоустойчивост при високи работни температури. Запазването на относително висока твърдост допринася за добра устойчивост на

еластични деформации при високи работни температури. Установено е, че степента на износване намалява с увеличаване на температурата на третиране, което колерира с намаляването на твърдостта.

Постигнатите резултати за разработеното многослойно нанокomпозитно покритие TiAlSiN/AlSiN показват, че то притежава висока здравина, съчетавайки свръхтвърдост с подобрена еластичност, които запазва достатъчно стабилни при високи температури до 900 °C.

Библиография – списък с публикациите, върху които е изграден дисертационният труд:

Полезен модел

✓ Чавдар Огнянов Пашински, Василий Атанасов Читанов, Стефан Димитров Колчев, Лиляна Петрова Колакчиева, Румен Давидков Каканакон, **планетен карусел за задвижване на образци в устройство за физично парно отлагане**, Свидетелство Рег. № 4658 U1, Заявка № 5985 от 27/12/2023, с приоритет от 27/12/2023.

Публикации

✓ Stefan Kolchev, Lilyana Kolaklieva, Vasiliy Chitanov, Tetiana Cholakova, Ekaterina Zlatareva, Daniela Kovacheva, Genoveva Atanasova and Roumen Kakanakov, **The Role of Period Modulation on the Structure, Composition and Mechanical Properties of Nanocomposite Multilayer TiAlSiN/AlSiN Coatings**, Coatings (2023), 13, 1546. <https://doi.org/10.3390/coatings13091546>.

Цитирания:

1. *Research progress on preparation, structure and properties of superlattice coatings*, Ding, Y., He, T., Du, X.-Y., Li, J., Xiong, H., [**Journal of Plasticity Engineering**](#), 32(3), pp. 23–32, 2025, DOI: 10.3969/j.issn.1007-2012.2025.03.002.

2. *Corrosion-resistant and full-color AlSiN nanocomposite hard coatings achieved by embedding silicon thin layers*, Xunwang Shi, Bin Li, Yiman Zhao, Xue Gao, Yiming Wang, Haichao Ye, Suilu Yue, Hao Xiong, **Materials Today Communications**, Available online 27 April 2025, 112671, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2025.112671>

3. *Multi-heterointerface integration in nitrogen-doped Ti₃C₂T_x@Fe₃O₄ nanocomposites for superior microwave absorption*, Yang Guo, Xian Jian, Haipeng Lu, [**Ceramics International**](#), Received 24 April 2024, Revised 16 May 2024, Accepted 30 May 2024, Available online 31 May 2024, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.05.471>.

4. *Contrast Role of Third Body Layer and Hard Abrasives in the Wear Process of a TiAlSiN Hardness-Modulated Multilayer Coating: A Case Study on the Effect of Normal Load and Velocity*, Fan Zhao, Zhou Zhu, Jiaxin Yu, Zhiquan Luo and Huimin Qi, **Coatings** 2024, 14, 821. <https://doi.org/10.3390/coatings14070821>

✓ Stefan Kolchev, Lilyana Kolaklieva, Daniela Kovacheva, Genoveva Atanasova, Tetiana Cholakova, Vasiliy Chitanov, Ekaterina Zlatareva, Roumen Kakanakov and Chavdar Pashinski, **Mechanical and Tribological Behavior of TiAlSiN/AlSiN Coatings Depending on the High-Temperature Treatment**, *Coatings* 2025, 15, 542, <https://doi.org/10.3390/coatings15050542>

Цитирания:

1. *Strain-Hardening and Strain-Softening Phenomena Observed in Thin Nitride/Carbonitride Ceramic Coatings During the Nanoindentation Experiments*, Uldis Kanders, Karlis Kanders, Ernests Janson, Irina Boiko, Artis Kromanis, Armands Leitans, June 2025, *Coatings* 15(6):674, DOI: [10.3390/coatings15060674](https://doi.org/10.3390/coatings15060674).

Използвана литература:

[1] Ritchie RO. The conflicts between strength and toughness. *Nat Mater*. 2011;10:817–22.

[2] Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J Mater Res*. 1992;7:1564–83.

[3] Zhou Q, Huang B, Zhang E, Peng Z, Chen Q, Liang D. Improving the mechanical and tribological properties of TiAlSiN coatings by annealing. *Vacuum*. 2023;214:112249.

[4] Ma S, Prochazka J, Karvankova P, Ma Q, Niu X, Wang X, et al. Comparative study of the tribological behaviour of superhard nanocomposite coatings nc-TiN/a-Si₃N₄ with TiN. *Surf Coat Technol*. 2005;194:143–8.

[5] Zhirkov I, Petruhins A, Polcik P, Kolozsvári S, Rosen J. Generation of super-size macroparticles in a direct current vacuum arc discharge from a Mo-Cu cathode. *Appl Phys Lett*. 2016;108:054103.

[6] Getachew B, Wang TG. Effect of Modulation Period on the Structure and Properties of AlTiN/AlTiSiN Multilayers. *Int J Eng Res Technol*. 2020;9:62–68.

[7] Yu D, Wang C, Cheng X, Zhang F. Microstructure and properties of TiAlSiN coatings prepared by hybrid PVD technology. *Thin Solid Films*. 2009;517:4950–5.

[8] Veprek S, Veprek-Heijman MGJ, Karvankova P, Prochazka J. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites. *Thin Solid Films*. 2005;476:1–29.

- [9] Niederhofer A, Bolom T, Nesladek P, Moto K, Eggs C, Patil DS, et al. The role of percolation threshold for the control of the hardness and thermal stability of super- and ultrahard nanocomposites. *Surf Coat Technol.* 2001;146–147:183–8.
- [10] Wang SQ, Chen L, Yang B, Chang KK, Du Y, Li J, Gang T. Effect of Si addition on microstructure and mechanical properties of Ti–Al–N Coating. *Int J Refract Met Hard Mater.* 2010;28:593–596.
- [11] Zhang J, Chen L, Kong Y, Hu C, Liu Z, Du Y, et al. Microstructure, mechanical and thermal properties of TiAlTaN/TiAlSiN multilayer. *Vacuum.* 2021;187:110138.
- [12] Wang T-C, Hsu S-Y, Lai Y-T, Tsai S-Y, Duh J-G. Microstructure and high-temperature tribological characteristics of self-lubricating TiAlSiN/VSiN multilayer nitride coatings. *Mater Chem Phys.* 2023;295:127149.
- [13] Padmavathi DA. Potential energy curves and material properties. *Mater Sci Appl.* 2011;2(2):97–104.
- [14] Lide DR, editor. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 79th ed. Boca Raton (FL): CRC Press; 1998. p. 1431–3.
- [15] Cao H, Li H, Liu F, Luo W, Qi F, Zhao N, et al. Microstructure, mechanical and tribological properties of multilayer TiAl/TiAlN coatings on Al alloys by FCVA technology. *Ceram Int.* 2022;48:5476–87.
- [16] Lungu MV, Tălpeanu D, Ciobanu RC, Cojocaru A, Pătroi D, Marinescu V, et al. Evaluation of Magnetron Sputtered TiAlSiN-Based Thin Films as Protective Coatings for Tool Steel Surfaces. *Coatings.* 2024;14:1184.
- [17] Zhou Q, Huang B, Zhang E, Peng Z, Chen Q, Liang D. Improving the mechanical and tribological properties of TiAlSiN coatings by annealing. *Vacuum.* 2023;214:112249.
- [18] Zhang L, Wu S, Zhang B, Zhao YM, Guan J, Zhang X, et al. High temperature tribological properties of TiAlSiN/NiCr multilayer coatings with different modulation periods. *Ceram Int.* 2024;50:22381–94.
- [19] Farahany S, Hamdani MK, Salehloo MR, Krol M, Cheraghali E. Synthesis and Characterization of Novel Aluminum Composites: A Compo-Casting Approach with ZrO₂, Al₂O₃, and SiC. *Arch Foundry Eng.* 2024;24(2):88–97.
- [20] Lou M, Chen X, Xu K, Deng Z, Chen L, Lv J, et al. Temperature-induced wear transition in ceramic-metal composites. *Acta Mater.* 2021;205:116545.
- [21] Пенкин НС, Пенкин АН, Сербин ВМ. Основы трибологии и триботехники. Москва: Машиностроение; 2012. ISBN: 9785942755836.
- [22] Chen W, Lin Y, Zheng J, Zhang S, Liu S, Kwon SC. Preparation and characterization of CrAlN/TiAlSiN nano-multilayers by cathodic vacuum arc. *Surf Coat Technol.* 2015;265:205–11.
- [23] Luo Q, Zhou Z, Rainforth WM, Bolton M. Effect of tribofilm formation on the dry sliding friction and wear properties of magnetron sputtered TiAlCrYN coatings. *Tribol Lett.* 2009;34:113–24.

- [24] He N, Li H, Ji L, Liu X, Zhou H, Chen J. High temperature tribological properties of TiAlSiN coatings produced by hybrid PVD technology. *Tribol Int.* 2016;98:133–43.
- [25] Park I-W, Choi SR, Suh JH, Park C-G, Kim KH. Deposition and mechanical evaluation of superhard Ti–Al–Si–N nanocomposite films by a hybrid coating system. *Thin Solid Films.* 2004;447–448:443–448.
- [26] Zou CW, Zhang J, Xie W, Shao LX, Guo LP, Fu DJ. Characterization and properties of Ti–Al–Si–N nanocomposite coatings prepared by middle frequency magnetron sputtering. *Appl Surf Sci.* 2011;257(24):10373–10378.
- [27] Kim GS, Kim BS, Lee SY, Hahn JH. Effect of Si content on the properties of TiAl–Si–N films deposited by closed field unbalanced magnetron sputtering with vertical magnetron sources. *Thin Solid Films.* 2006;506–507:128–132.
- [28] Wu J, He N, Li H, Liu X, Ji L, Huang X, Chen J. Deposition and characterization of TiAlSiN coatings prepared by hybrid PVD coating system. *Surf Interface Anal.* 2015;47(2):184–191.
- [29] Wan W, Zhou Q, Liang M, Wang P, Rao C, Ji S, Fan K, Song J. Study on the high temperature wear behavior of TiAlSiN coatings deposited on WC-TaC-Co cemented carbides. *Tribol Int.* 2024;200:110115.
- [30] Li G, Li L, Han M, Luo S, Jin J, Wang L, et al. The performance of TiAlSiN coated cemented carbide tools enhanced by inserting Ti interlayers. *Metals.* 2019;9(8):918.