

УДК 621.793.18 : 620.17: 620.193

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-71-80

Влияние концентрации азота в газовой смеси на структуру и свойства покрытий Zr–B–(N), полученных методом высокоомощного импульсного магнетронного распыления

© 2021 г. А.Д. Сытченко, С.Б. Кабилдина, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Россия

Статья поступила в редакцию 19.04.21 г., доработана 01.07.21 г., подписана в печать 05.07.21 г.

Аннотация: Методом высокоомощного импульсного магнетронного распыления (HIPIMS) были получены покрытия системы Zr–B–N в газовых средах Ar, Ar + 15%N₂ и N₂ с использованием СВС-мишени ZrB₂. Распыление проводилось при следующих параметрах: средняя мощность – 1 кВт, пиковая мощность – 70 кВт, пиковый ток – 130 А, частота – 100 Гц, длительность импульса – 200 мкс. Рабочее давление в вакуумной камере составляло 0,1–0,2 Па, расстояние между подложкой и мишенью – 80 мм, время осаждения покрытий – 40 мин. В качестве подложек использовались стекло, кремний и быстрорежущая сталь. В целях сравнения эффективности процесса HIPIMS покрытия наносились также методом магнетронного распыления на постоянном токе (DCMS) при средней мощности 1 кВт. Состав и структура покрытий исследовались методами сканирующей электронной микроскопии, оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда, спектроскопии комбинационного рассеяния света, инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа. Изучены механические, трибологические и оптические свойства покрытий Zr–B–N, а также стойкость к ударно-динамическим воздействиям. Все полученные покрытия характеризовались плотной структурой и отсутствием столбчатых зерен. С помощью спектроскопических структурных исследований покрытий было выявлено, что при осаждении в реакционной среде образуется фаза BN, которая оказывает существенное влияние на микроструктуру и характеристики покрытий. Показано, что увеличение концентрации азота в газовой смеси при осаждении покрытий Zr–B–N приводит к повышению оптического коэффициента пропускания покрытий до 97 %, стойкости к циклическим ударно-динамическим нагрузкам на 40 % и снижению начального коэффициента трения на 60 %. Выявлено, что максимальными твердостью (19 ГПа) и модулем упругости (221 ГПа) обладает нереакционное покрытие.

Ключевые слова: высокоомощное импульсное магнетронное распыление (HIPIMS), покрытия, Zr–B–N, оптические свойства, механические и трибологические характеристики.

Сытченко А.Д. – мл. науч. сотрудник Научно-учебного центра СВС МИСиС–ИСМАН (НУЦ СВС) (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru.

Кабилдина С.Б. – магистрант кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) НИТУ «МИСиС». E-mail: kabildinas@mail.ru.

Кирюханцев-Корнеев Ф.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры ПМиФП, зав. лабораторией «In situ диагностика структурных превращений НУЦ СВС МИСиС–ИСМАН. E-mail: kiruhancev-korneev@yandex.ru.

Для цитирования: Сытченко А.Д., Кабилдина С.Б., Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Влияние концентрации азота в газовой смеси на структуру и свойства покрытий Zr–B–(N), полученных методом высокоомощного импульсного магнетронного распыления. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. № 3. С. 71–80. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-71-80.

Effect of nitrogen concentration in a gas mixture on the structure and properties of Zr–B–(N) coatings obtained by the HIPIMS method

A.D. Sytchenko, S.B. Kabildina, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev

National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Received 19.04.2021, revised 01.07.2021, accepted for publication 05.07.2021

Abstract: In this work, Zr–B–N coatings were obtained by the method of high-power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) in Ar, Ar + 15%N₂, and N₂ gaseous media using a ZrB₂ SHS target. Sputtering was carried out at the following parameters: medium power of 1 kW, peak power of 70 kW, peak current of 130 A, frequency of 100 Hz, pulse duration of 200 μs. The working pressure in the

vacuum chamber was 0.1–0.2 Pa, the distance between the substrate and the target was 80 mm, and the coating deposition time was 40 minutes. Glass, silicon, and high-speed steel were used as substrates. For comparison with the HIPIMS method, the coatings were also applied by direct current magnetron sputtering (DCMS) at an average power of 1 kW. The composition and structure of the coatings were studied by scanning electron microscopy (SEM), glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES), Raman spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray diffraction (XRD) analysis. The mechanical, tribological and optical properties of Zr–B–N coatings, as well as resistance to impact dynamic loading, were studied. All coatings were characterized by a dense structure and the absence of columnar grains. With the help of spectroscopic structural studies of coatings, it was revealed that during deposition in a reaction medium, the BN phase is formed, which has a significant effect on the microstructure and characteristics of the coatings. An increase in the nitrogen concentration in the gas mixture during the deposition of Zr–B–N coatings led to an increase in the optical transmittance of the coatings up to 97 %, resistance to cyclic impact dynamic loads by 40 %, and a decrease starting value of friction coefficient by 60 %. The non-reactive coating had a maximum hardness of 19 GPa and an elastic modulus of 221 GPa.

Keywords: HIPIMS, coatings, Zr–B–N, optical properties, mechanical and tribological characteristics.

Sytchenko A.D. – Junior research scientist, Scientific-Educational Center of SHS, MISIS–ISMAN, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Leninskii pr., 4). E-mail: alina-sytchenko@yandex.ru.

Kabildina S.B. – Master student, Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC), NUST «MISIS». E-mail: kabildinas@mail.ru.

Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. – Cand. Sci. (Eng.), Associate prof., Department of PM&FC; Head of the laboratory «In situ diagnostics of structural transformations» of Scientific-Educational Center SHS, MISIS–ISMAN. E-mail: kiruhantsev-korneev@yandex.ru.

For citation: Sytchenko A.D., Kabildina S.B., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. Effect of nitrogen concentration in a gas mixture on the structure and properties of Zr–B–(N) coatings obtained by the HIPIMS method. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 3. P. 71–80 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-3-71-80.

Введение

Керамические материалы на основе диборида циркония применяются при производстве металлообрабатывающего инструмента, компонентов микроэлектроники, в аэрокосмической промышленности и в других сферах экономики благодаря повышенной температуре плавления 3027 °C [1, 2], низкому электрическому сопротивлению 4,6 мкОм·см [3], высоким показателям термической стабильности [4] и стойкости к окислению до 1200 °C [5], твердости на уровне 35–45 ГПа, модуля Юнга в диапазоне 350–400 ГПа и упругого восстановления 70 % [6]. Покрытия на основе ZrB₂ демонстрируют высокий коэффициент поглощения 0,92 и низкий коэффициент излучения 0,11 [7] и могут применяться в качестве оптических спектрально-селективных покрытий [8, 9].

Управлять механическими, трибологическими и оптическими свойствами покрытий ZrB₂ можно за счет контролируемого введения в их состав атомов азота при осаждении в реакционной среде или непосредственно в материал мишени [10, 11]. Известно, что добавки азота увеличивают оптические свойства покрытий ZrB₂: коэффициент пропускания может достигать 99–100 % за счет образования фазы BN [12]. С введением азота в ZrB₂ вследствие аморфизации покрытия приобретают интерференционные цвета, что позволяет их использовать для декоративных целей [13].

Барьерный слой Zr–B–N эффективно блокирует взаимную диффузию атомов меди и кремния при температурах до 650 °C, что потенциально может быть использовано в устройствах микроэлектроники [14]. Покрытия Zr–B–N применяются при резании металлов, поскольку демонстрируют высокую износостойкость и отсутствие сколов или термических трещин в процессе эксплуатации [15]. С увеличением содержания азота твердость покрытий Zr–B–N незначительно уменьшается, однако улучшается их коррозионная стойкость [13, 16].

Отметим, что при разработке описанных покрытий необходимо исследование их трибологических свойств в режимах трения–скольжения и ударно-динамического нагружения, что моделирует взаимодействие поверхности инструмента с обрабатываемой деталью и ударное воздействие абразивных частиц на оптические устройства (солнечные батареи, иллюминаторы и др.).

Наиболее распространенным способом получения покрытий Zr–B–N является магнетронное распыление на постоянном токе (DCMS) [10, 14], которое обладает такими преимуществами, как:

- низкая плотность дефектов покрытий [17];
- универсальность метода — можно осаждать покрытия практически на любые материалы [18, 19].

Одним из главных недостатков DCMS можно считать относительно небольшую адгезионную прочность получаемых покрытий, что связано с низкой степенью ионизации потока, обычно не превышающей 1 % [20].

Использование метода высокоомощного импульсного магнетронного распыления (HIPIMS) позволяет улучшить адгезионную прочность покрытий за счет повышения плотности плазмы, приводящей к ионизации атомов, выбитых из мишени, и росту степени ионизации потока [20]. Технология HIPIMS также за счет повышения плотности покрытий способствует росту механических и трибологических характеристик, жаро- и коррозионной стойкости [21–23].

Целью работы являлось получение покрытий системы Zr—B—N методом HIPIMS при варьировании содержания N₂ в газовой среде, исследование их структуры, оптических, механических и трибологических характеристик, а также стойкости к ударно-динамическим воздействиям. Кроме того, определены положительные эффекты при переходе от режима DCMS к HIPIMS.

Материалы и методы исследований

Нанесение покрытий методом HIPIMS осуществляли на модернизированной установке магнетронного напыления на базе вакуумной системы УВН-2М (Россия), в вакуумной камере которой установлены магнетроны и ионный источник щелевого типа. Для распыления применяли мишень ZrB₂, полученную методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Процесс проводили в Ar (99,9995 %), N₂ (99,999 %) и газовой смеси Ar + 15%N₂ при следующих параметрах:

- средняя мощность 1 кВт;
- пиковая мощность 70 кВт;
- пиковая сила тока 130 А;
- частота 100 Гц;
- длительность импульса 200 мкс;
- рабочее давление в вакуумной камере 0,1–0,2 Па;
- расстояние между подложкой и мишенью 80 мм;
- время осаждения покрытий 40 мин.

Для сравнения эффективности технологий также были нанесены покрытия методом DCMS при следующих параметрах:

- сила тока 2 А;
- напряжение 500 В;
- мощность 1 кВт;
- время осаждения 40 мин.

В качестве подложек использовали кремний типа КЭФ-4.5 (100) (исследование структуры и определение механических свойств), стекло (оценка оптических характеристик) и быстрорежущую сталь P18 (трибологические испытания). Подложки перед нанесением покрытия подвергали очистке в изопропиловом спирте на установке УЗДН-2Т с рабочей частотой 22 кГц в течение 3 мин. Перед нанесением покрытий методами HIPIMS и DCMS в течение 10 мин проводили травление подложек ионами аргона с помощью ионного источника при ускоряющем напряжении 2 кВ и токе 70 мА.

Структурные исследования покрытий осуществляли с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на комплексе S-3400N с приставкой NORAN 7 для энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) производства «Hitachi» (Япония). Оптический микроанализ (ОМ) поверхности покрытий проводили на микроскопе AXIOVERT 25CA («Carl Zeiss», Германия). Элементный состав изучали методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на приборе Profiler 2 («Horiba Jobin Yvon», Франция). Рентгенофазовый анализ (РФА) покрытий выполняли с использованием CuK_α-излучения на дифрактометре Phaser D2 («Bruker», Германия). Спектры комбинационного рассеяния света были получены на приборе NTEGRA (NT-MDT, Россия) с красным лазером (длина волны 633 нм).

Инфракрасные спектроскопические исследования осуществляли в режиме отражения под углом 120° в диапазоне $\nu = 400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на вакуумном ИК-спектрометре Vertex 70 («Bruker»). Коэффициент пропускания определяли на спектрофотометре КФК-3 (Россия) при сравнении исследуемого покрытия с непокрытой подложкой в диапазоне длин волн 350–950 нм.

Для оценки твердости (H), модуля упругости (E), упругого восстановления (W), индекса пластичности (H/E) и сопротивления пластической деформации разрушения (H^3/E^2) покрытий использовали нанотвердомер Nano-Hardness Tester («CSM Instruments», Швейцария), нагрузка на индентор составляла 4 мН. Трибологические испытания проводили на автоматизированной машине трения Tribometer («CSM Instruments») при скорости 10 см/с и следующих условиях:

- контртело SUS316 (нержавеющая сталь) и нагрузка 2Н;
- контртело 100Cr6 (подшипниковая сталь) и нагрузка 5Н.

Испытания на стойкость к циклическому ударно-динамическому нагружению осуществляли с помощью прибора Impact Tester («СемеСон», Германия) при нагрузках 100 и 300 Н с постоянной частотой 50 Гц. Количество ударов составило 10^5 . Геометрические размеры дорожек износа и кратеров после трибологических и динамических испытаний оценивали методом оптической профилометрии с использованием прибора WYKO-NT1100 фирмы «Veeco» (США).

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлен усредненный по толщине покрытий элементный состав. Содержания основных элементов для обр. 1 составляли, ат. %: 28,9 Zr и 71,1 В. С увеличением парциального давления азота концентрации Zr и В снижались на 56 и 46 %

в случае обр. 2 и на 37 и 82 % для обр. 3. Содержание азота составило 49,5 и 68,8 ат. % для покрытий 2 и 3 соответственно.

Профили распределения элементов по толщине покрытий 1–3, осажденных на подложки P18, показаны на рис. 1.

Видно, что все элементы равномерно распределены по толщине покрытий. Толщины и скорости роста покрытий, определенные по данным ОЭСТР, сведены в табл. 1. Наблюдаемое снижение этих показателей с увеличением содержания азота в газовой среде может быть связано с низкой ионизацией азота в сравнении с аргонном, а также с отравлением мишени атомами азота [10, 17].

Согласно результатам СЭМ (рис. 2) все HIPIMS-покрытия обладали плотной структурой без выраженных столбчатых элементов.

Толщина, определенная по СЭМ-микрофотографиям покрытий 1–3, полученных на подложках Si, составила 0,8 мкм, 1,4 мкм и 0,5 мкм соответственно. Отличие в их значениях, по данным СЭМ и ОЭСТР, можно объяснить более высокой

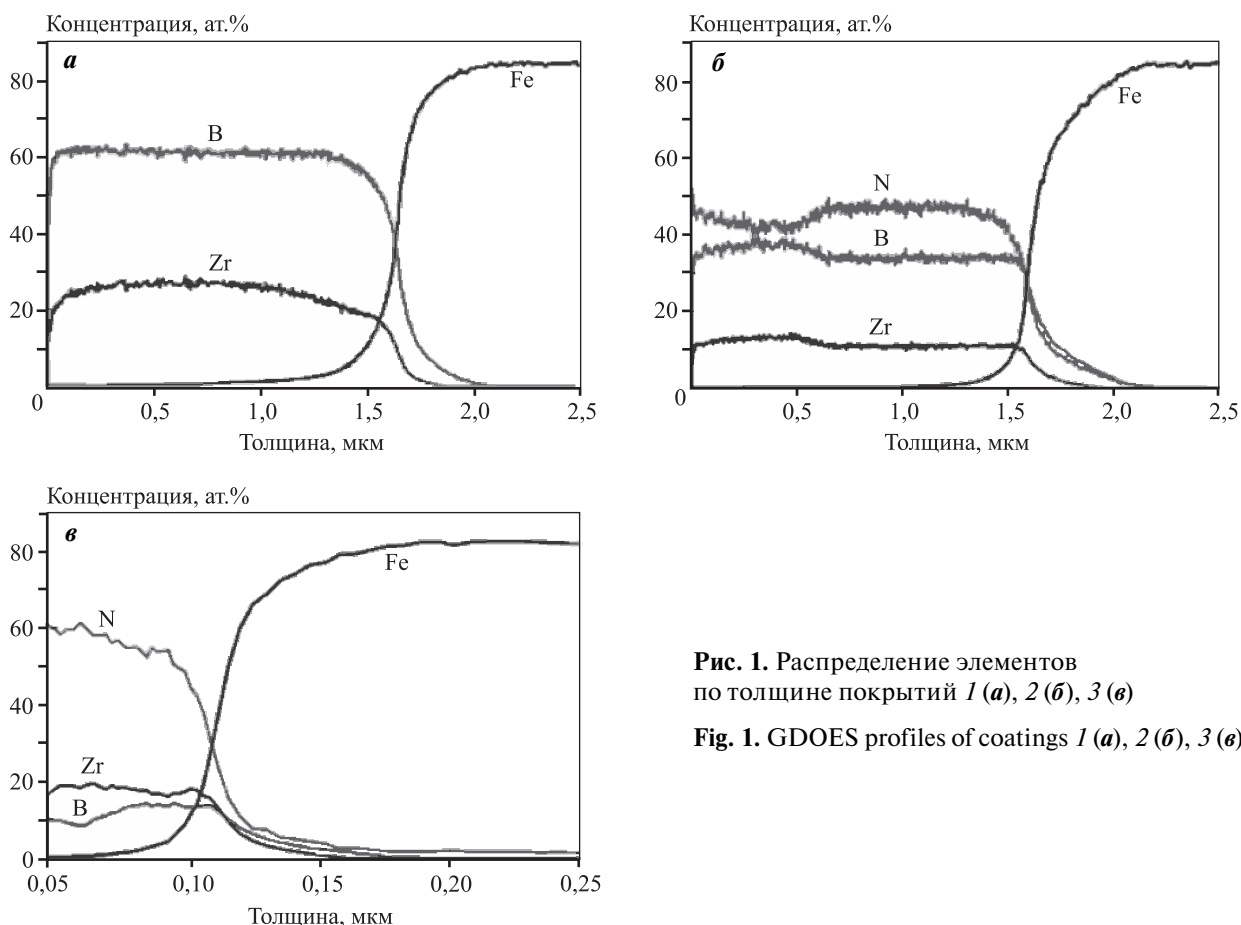


Рис. 1. Распределение элементов по толщине покрытий 1 (а), 2 (б), 3 (в)

Fig. 1. GDOES profiles of coatings 1 (a), 2 (b), 3 (v)

Таблица 1. Элементный состав образцов покрытий

Table 1. Elemental composition of coating samples

№ обр.	Среда	Состав, ат. %			Толщина, мкм	Скорость роста, мкм/мин
		Zr	B	N		
1	Ar	28,9	71,1	—	1,6	0,04
2	Ar + 15%N ₂	12,5	38,0	49,5	1,5	0,0375
3	N ₂	18,2	13,0	68,8	0,1	0,0025

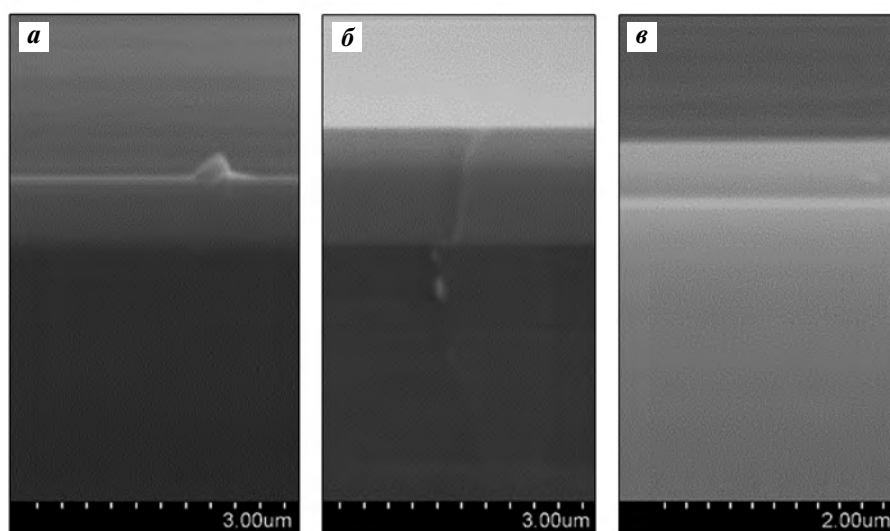


Рис. 2. Данные СЭМ для покрытий, осажденных в Ar (а), Ar + 15%N₂ (б) и N₂ (в)

Fig. 2. Cross-section SEM images of coatings 1 (a), 2 (б) and 3 (в) deposited in Ar (a), Ar + 15%N₂ (б) and N₂ (в)

шероховатостью подложки P18, высокими напряжениями, отслоением и повторным осаждением покрытия в случае Si-подложки. Отметим, что обычно покрытия ZrB₂, полученные методом DCMS, обладают столбчатой структурой, которая негативно влияет на их свойства [10, 24]. В нашем случае колонный рост не наблюдался.

Анализ, проведенный с помощью оптической микроскопии, показал, что покрытия Zr—B—N, ранее осажденные в режиме DCMS на подложки из кремния [25], имели участки отслоения, что свидетельствует о низкой адгезионной прочности покрытий (рис. 3, а). Для образцов, полученных методом HIPIMS, наблюдались высокая сплошность и низкая дефектность поверхности (рис. 3, б).

На дифрактограммах всех покрытий (рис. 4) присутствовали пики от компонентов подложки (Fe и WC). Образец, полученный в среде Ar, содер-

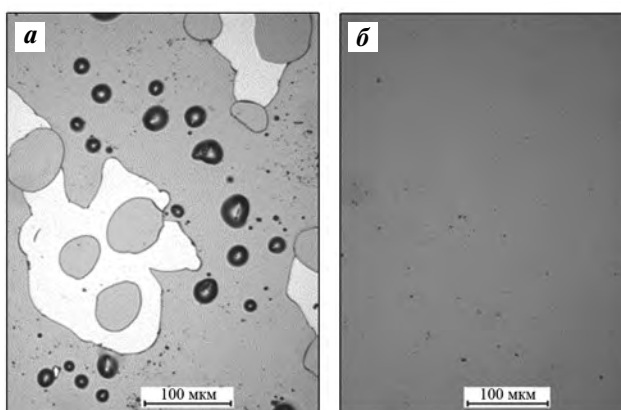


Рис. 3. Результаты ОМ для покрытия, полученного в среде Ar + 15%N₂ в режимах DCMS (а) и HIPIMS (б)

Fig. 3. Microstructure of coating obtained in the Ar + 15%N₂ environment by DCMS (a) and HIPIMS (б)

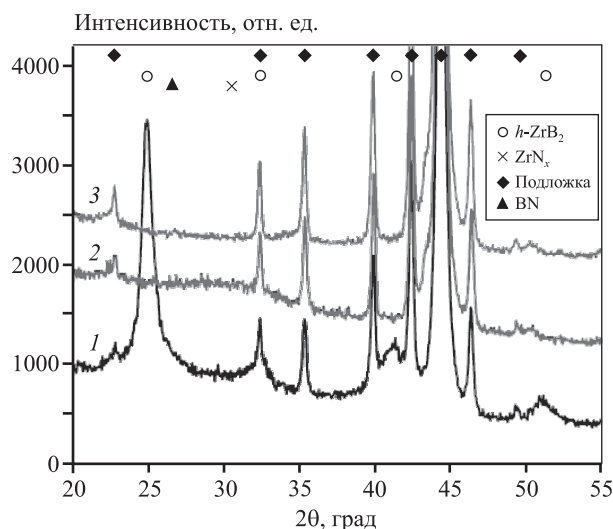


Рис. 4. Дифрактограммы покрытий, осажденных в Ar (1), Ar + 15%N₂ (2) и N₂ (3)

Fig. 4. XRD patterns of coatings deposited in Ar (1), Ar + 15% N₂ (2) and N₂ (3)

жал гексагональную фазу ZrB₂ (ICDD 034—0423). Размер зерна, рассчитанный по формуле Дебая—Шеррера по самой интенсивной линии (001), составил около 9 нм. В азотсодержащих покрытиях пиков ZrB₂ не обнаружено, наблюдался лишь уширенный пик в диапазоне $2\theta = 25\div 35^\circ$, который можно объяснить присутствием аморфной фазы. Отметим, что данная фаза может характеризоваться наличием связей B—N и Zr—N, поскольку в этом диапазоне углов 2θ находятся линии максимальной интенсивности фаз BN (ICDD 085—1068) и ZrN (ICDD 035—0753). На рентгенограмме образца 3 пиков от материала покрытия не выявлено, вероятно из-за его малой толщины, составляющей ~100 нм. Таким образом, введение азота в состав покрытий привело к их аморфизации и уменьшению размера зерна. Аналогичный эффект наблюдался в работах [24, 26, 27].

На рис. 5 показаны результаты исследований методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Для покрытий, полученных в средах Ar и N₂, пики ZrB₂ были расположены в положениях $\nu \sim 200$ и $500\text{—}600\text{ см}^{-1}$ [28]. Для образца 2 были обнаружены пики при $\nu = 169, 230$ и 510 см^{-1} , которые можно отнести как к фазе ZrB₂, так и к ZrN [29]. Уширенный пик, расположенный в интервале $\nu = 1300\div 1500\text{ см}^{-1}$, доказывает наличие фазы нитрида бора, поскольку она обычно характеризуется пиками при $\nu = 1200, 1365$ и 1381 см^{-1} [30—32]. В диапазоне $\nu = 800\div 879\text{ см}^{-1}$ наблюдались пики,

связанные, по-видимому, с образованием фазы B₃OH₃ [33, 34] в результате взаимодействия борсодержащих фаз покрытия с кислородом воздуха и парами воды на поверхности образца. Для покрытия 3 были обнаружены лишь пики от подложки Si при $\nu = 300, 520, 810$ и 970 см^{-1} [35—37], что объясняется его малой толщиной ~0,1 мкм.

На рис. 6 представлены результаты ИК-спектроскопии исследуемых покрытий. Для образца 2 наблюдались два пика при $\nu \sim 800$ и $\sim 1500\text{ см}^{-1}$, что указывает на образование связей B—N [38]. Поскольку спектроскопическими методами выявлено наличие этих связей, а на дифрактограм-

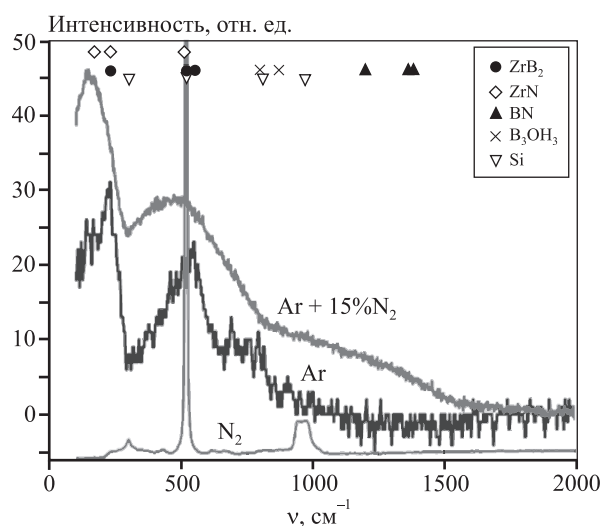


Рис. 5. Спектры комбинационного рассеяния света покрытий

Fig. 5. Raman spectra of coatings

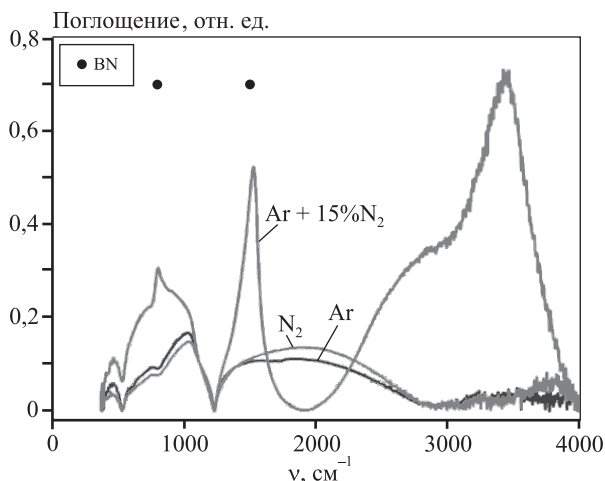


Рис. 6. Результаты ИК-спектроскопии покрытий

Fig. 6. Results of FTIR spectroscopy of coatings

мах пиков от кристаллического BN обнаружено не было, можно сделать вывод об аморфной природе фазы BN.

Исследование оптических характеристик показало, что для образцов 1 и 2, полученных в средах Ar и Ar + 15%N₂, при длине волны $\lambda = 350$ нм значения оптического коэффициента пропускания составляли 20 %, а с увеличением λ они снижались до значений, близких к нулю. Покрытие 3 показало стабильный коэффициент пропускания в диапазоне длин волн 350–950 нм: его среднее значение составило 97 %. Установлено, что повышение концентрации азота при осаждении покрытий системы Zr–B–N приводит к росту их оптического коэффициента пропускания, что объясняется снижением толщины покрытия и увеличением содержания фазы BN, которая обладает неметаллическим характером связей [12, 39].

Результаты наноиндентирования и трибологических испытаний покрытий сведены в табл. 2.

Значения H/E и H^3/E^2 определяли для прогнозирования поведения покрытий в условиях трения—скольжения и ударно-динамического нагружения. Отметим, что образец 1 показал максимальные твердость (19 ГПа) и модуль упругости (221 ГПа). Твердость с введением азота снижалась на 47 %, модуль упругости на 37 %, а параметры H/E и H^3/E^2 на 15 и 64 % соответственно. При этом упругое восстановление повысилось на 80 %. Аналогичное снижение механических характеристик наблюдалось в работах [10, 13, 16], что было связано с образованием мягкой аморфной фазы BN в азотсодержащих покрытиях.

Сравнение свойств покрытий, осажденных в Ar по режимам DCMS и HIPIMS, показало, что в первом случае твердость образцов составила 22 ГПа, а модуль упругости — 342 ГПа, что выше на 16 и 55 % значений, полученных для образца 1 (HIPIMS) [25]. При использовании DCMS и среды Ar + 15%N₂

имеем $H = 23$ ГПа и $E = 266$ ГПа, что выше данных для HIPIMS-покрытий на 77 и 81 % соответственно. Такое отличие можно связать с уменьшением скорости роста покрытий в режиме HIPIMS, которое приводит к снижению внутренних напряжений и повышению уровня примесей кислорода и азота, что, в свою очередь, негативно сказывается на механических характеристиках.

В табл. 2 представлены значения начального коэффициента трения (μ_0) для покрытий с использованием контртел SUS316 и 100Cr6 при нагрузках 2 и 5 Н соответственно. В случае контртела SUS316 и нагрузки 2 Н начальный коэффициент трения подложки составил 0,258. Для покрытия 1 $\mu_0 = 0,207$. При использовании среды N₂ наблюдалось снижение μ_0 на ~60 %. В случае контртела 100Cr6 и нагрузки 5 Н исходные коэффициенты трения покрытий 1 и 3 составили 0,165, что близко к $\mu_0 = 0,166$ для подложки. Покрытие 2, осажденное в Ar + 15%N₂, характеризовалось минимальным значением $\mu_0 = 0,145$. Из этого следует, что самым низким коэффициентом трения в контакте с контртелами SUS316 и 100Cr6 обладали азотсодержащие покрытия. Это может быть связано с тем, что фаза BN, входящая в состав покрытий, может выступать в роли твердой смазки [40].

Результаты ударно-динамических испытаний показали, что при низкой нагрузке 100 Н следов износа на поверхности покрытий не обнаруживается. Разрушение поверхности фиксируется только для непокрытой подложки (объем кратера составил $V = 2,16 \cdot 10^3$ мкм³). Данные исследования кратеров износа после испытаний при нагрузке 300 Н показаны на рис. 7.

Для нереакционного покрытия наблюдалось хрупкое разрушение внутри кратера, тогда как для азотсодержащих покрытий было характерно скапливание продуктов износа по границам зоны трибоконтакта. В табл. 3 представлены результаты вы-

Таблица 2. Механические и трибологические характеристики образцов покрытий

Table 2. Mechanical and tribological properties of coating samples

№ обр.	Среда	Механические свойства					Трибологические свойства	
		H , ГПа	E , ГПа	W , %	H/E	H^3/E^2 , ГПа	μ_0	
							SUS316	100Cr6
1	Ar	19	221	41	0,085	0,14	0,207	0,165
2	Ar + 15%N ₂	13	147	64	0,088	0,10	0,212	0,145
3	N ₂	10	139	74	0,072	0,05	0,085	0,165

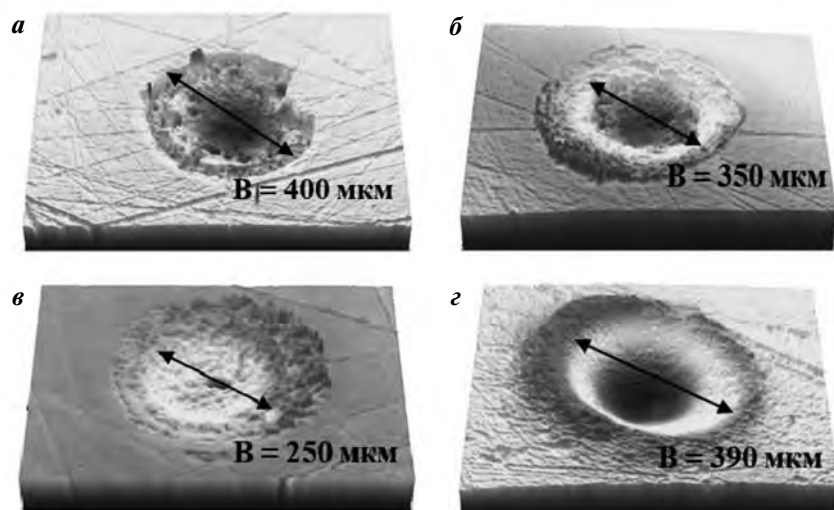


Рис. 7. Изображения кратеров износа, полученные методом оптической профилометрии, для образцов 1 (а), 2 (б), 3 (в) и подложки (г)

Fig. 7. 3D profiles of craters for coatings 1 (a), 2 (б), 3 (в) and substrate (г)

Таблица 3. Результаты ударно-динамических испытаний образцов покрытий

Table 3. Results obtained in the dynamic impact tests of coating samples

№ обр.	Среда	D , мкм	B , мкм	$V \cdot 10^{-3}$, мкм ³
1	Ar	2,63	400	54,1
2	Ar + 15%N ₂	2,50	350	49,0
3	N ₂	1,85	250	26,9

числения ширины (B), глубины (D) и объемов кратеров (V) после ударно-динамических испытаний при нагрузке 300 Н.

Можно сделать вывод, что введение азота способствует росту стойкости к ударно-динамическим воздействиям на 50 %. Аналогичные результаты от добавки азота были получены в статье [41] для покрытий Ti—B—N. Положительные эффекты от введения азота могут быть объяснены повышением трещиностойкости и вязкости покрытий [42]. Отметим, что объем кратера подложки ($V = 141,7 \cdot 10^3$ мкм³) в 2,6, 2,9 и 5,3 раза выше значений, полученных для покрытий 1, 2 и 3 соответственно.

Заключение

Покрытия системы Zr—B—N, полученные методом HIPIMS, обладали плотной структурой без выраженных столбчатых элементов. Введение азо-

та в состав покрытий привело к снижению размера зерна фазы h -ZrB₂ и аморфизации покрытий.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и инфракрасной спектроскопии установлено, что при осаждении в азотсодержащей среде образуется фаза BN, которая несколько снижает механические характеристики, но положительно влияет на трибологические и оптические свойства покрытий. Для нереакционных покрытий твердость составила 19 ГПа, а модуль упругости — 221 ГПа. С введением азота эти характеристики снижаются на 47 и 37 % соответственно.

Повышение концентрации азота привело к росту оптического коэффициента пропускания покрытий до 97 % в диапазоне длин волн 350—950 нм.

При осаждении покрытий в среде N₂ наблюдалось снижение начального коэффициента трения на ~60 % при использовании контртела из стали SUS316. Ударно-динамические испытания показали рост износостойкости на 50 % при введении азота в состав покрытий. Покрытия, полученные методом HIPIMS, обладали лучшей адгезионной прочностью по сравнению с образцами после DCMS.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-08-00187).

Авторы признательны инженеру НИЛ «Неорганические наноматериалы» НИТУ «МИСиС» И.Н. Волкову за помощь в проведении спектроскопических исследований.

Acknowledgments: The research was funded by the Russian Foundation for Basic Research (Project № 19-08-00187).

The authors thank I.N. Volkov, Engineer of the «Inorganic Nanomaterials» research laboratory at the National University of Science and Technology «MISIS», for assistance in spectroscopic studies.

Литература/References

1. Rau J.V., Ferro D., Falcone M.B., Generosi A., Rossi Albertini V., Latini A., Teghil R., Barinov S.M. Hardness of zirconium diboride films deposited on titanium substrates. *Mater. Chem. Phys.* 2008. Vol. 112. P. 504–509.
2. Magnuson M., Tengdelius L., Greczynski G., Hultman L., Högberg H. Chemical bonding in epitaxial ZrB₂ studied by X-ray spectroscopy. *Thin Solid Films*. 2018. Vol. 649. P. 89–96.
3. Reich S., Suhr H., Hankó K., Szepes L. Deposition of thin films of zirconium and Hafnium Boride by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Adv. Mater.* 1992. Vol. 4. P. 650–653.
4. Zhang M., Ma X., Yin J., Zhang Y., Zhang L., Zhou Y., Feng X., Li W., Wang X., Chen H., Zhang L., Yin L., Deng L. Experimental and theoretical modeling study on the infrared properties of ZrB₂ thin film. *Thin Solid Films*. 2020. Vol. 709. Art. 138140.
5. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Lemesheva M.V., Shvyndina N.V., Levashov E.A., Potanin A.Yu. Structure, mechanical properties, and oxidation resistance of ZrB₂, ZrSiB, and ZrSiB/SiBC coatings. *Protect. Met. Phys. Chem. Surf.* 2018. Vol. 54. No. 6. P. 1147–1156.
6. Tengdelius L., Broitman E., Lu J., Eriksson F., Birch J., Nyberg T., Hultman L., Högberg H. Hard and elastic epitaxial ZrB₂ thin films on Al₂O₃ (0001) substrates deposited by magnetron sputtering from a ZrB₂ compound target. *Acta Mater.* 2016. Vol. 111. P. 166–172.
7. Gao X.-H., Qiu X.-L., Li X.-T., Theiss W., Chen B.-H., Guo H.-X., Zhou T.-H., Liu G. Structure, thermal stability and optical simulation of ZrB₂ based spectrally selective solar absorber coatings. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2019. Vol. 193. P. 178–183.
8. Sun Y., Xiao X., Chai G., Xu G., Xiong B., Zhang, S. Microstructure, optical properties and thermal stability of ZrB₂ and Zr—B—N thin films as high-temperature solar selective absorbers. *Mater. Express*. 2014. Vol. 4(3). P. 205–212.
9. Qiu X.-L., Gao X.-H., He C.-Y., Liu G. Optical design, thermal shock resistance and failure mechanism of a novel multilayer spectrally selective absorber coating based on HfB₂ and ZrB₂. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2020. Vol. 211. Art. 110533.
10. Dong Y., Wang T.-G., Yan B., Qi H.-J., Guo Y.-Y., Xu S.-S. Study on the microstructure and mechanical properties of Zr—B—(N) tool coatings prepared by hybrid coating system. *Proc. Manufact.* 2018. Vol. 26. P. 806–817.
11. Ramana J.V., Kumar S., David C., Ray A.K., Raju V.S. Characterisation of zirconium nitride coatings prepared by DC magnetron sputtering. *Mater. Lett.* 2000. Vol. 43. P. 73–76.
12. Kiryukhantsev-Korneev Ph., Levashov E. Transparency effect in Zr—B—N coatings obtained by magnetron sputtering of ZrB₂ target. *Tech. Phys. Lett.* 2020. Vol. 46. P. 179–181.
13. Übleis A., Mitterer C., Ebner R. Optical properties and corrosion behaviour of sputtered Zr—B and Zr—B—N coatings. *Surf. Coat. Technol.* 1993. Vol. 60. P. 571–576.
14. Meng Y., Song Z.X., Li Y.H., Qian D., Hu W., Xu K.W. Thermal stability of ultra thin Zr—B—N films as diffusion barrier between Cu and Si. *Appl. Surf. Sci.* 2020. Vol. 527. Art. 146810.
15. Holzschuh H. Deposition of Ti—B—N (single and multi-layer) and Zr—B—N coatings by chemical vapor deposition techniques on cutting tools. *Thin Solid Films*. 2004. Vol. 469-470. P. 92–98.
16. Dong Y., Wang T., Guo Y., Li J., Wan W. Effect of N₂-flow rate and annealing temperature on properties Zr—B—N nano-composite coatings. *J. Vacuum Sci. Technol.* 2018. Vol. 38(3). P. 214–220.
17. Deng Y., Chen W., Li B., Wang C., Kuang T., Li Y. Physical vapor deposition technology for coated cutting tools: A review. *Ceram. Inter.* 2020. Vol. 46. P. 18373–18390.
18. Kim H.T., Jung S.K., Lee S.-Y. Properties of ITO films deposited on paper sheets using a low-frequency (60 Hz) DC-pulsed magnetron sputtering method. *Vacuum*. 2021. Vol. 187. Art. 110056.
19. Chung C.K., Chen T.S., Chang N.W., Chang S.C., Liao M.W. Oxidation resistance and mechanical property of cosputtered quasi-amorphous Ta—Si—N films under vacuum rapid thermal annealing. *Surf. Coat. Technol.* 2020. Vol. 205. P. 1268–1272.
20. Sarakinos K., Alami J., Konstantinidis S. High power pulsed magnetron sputtering: A review on scientific and engineering state of the art. *Surf. Coat. Technol.* 2010. Vol. 204. P. 1661–1684.
21. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Sheveyko A.N., Vorotilo S.A., Levashov E.A. Wear-resistant Ti—Al—Ni—C—N coatings produced by magnetron sputtering of SHS-targets in the DC and HIPIMS modes. *Ceram. Inter.* 2020. Vol. 46. No. 2. P. 1775–1783.
22. Ghailane A., Makha M., Larhlami H., Alami J. Design of hard coatings deposited by HIPIMS and DCMS. *Mater. Lett.* 2020. Vol. 280. Art. 128540.
23. Ghailane A., Larhlami H., Tamraoui Y., Makha M., Busch H., Fischer C.B., Alami J. The effect of magnetic field confi-

- guration on structural and mechanical properties of TiN coatings deposited by HIPIMS and DCMS. *Surf. Coat. Technol.* 2020. Vol. 404. Art. 126572.
24. Mitterer C., Uebles A., Ebner R. Sputter deposition of wear resistant coatings within the system Zr—B—N. *J. Mater. Sci. Eng.* 1991. Vol. 140 (1-2). P. 670—675.
 25. Kiryukhantsev-Korneev Ph. V., Sytchenko A.D. The influence of H , W , H/E , H^3/E^2 , structure and chemical composition on the resistance of Ti—B—(N), Mo—B—(N), Cr—B—(N), and Zr—B—(N) coatings to cyclic impact loading. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2020. Vol. 56. No. 6. P. 1190—1200.
 26. Urgan M., Cakir A.F., Eryilmaz O.L., Mitterer C. Corrosion of zirconium boride and zirconium boron nitride coated steels. *Surf. Coat. Technol.* 1995. Vol. 71 (1). P. 60—66.
 27. Kuznetsova T., Lapitskaya V., A. Khabarava A., Chizhik S., Warcholinski B., Gilewicz A. The influence of nitrogen on the morphology of ZrN coatings deposited by magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.* 2020. Vol. 522. Art. 146508.
 28. Liu Z.-J., Xing X.-J., Jiang X.-Y., Wang X., Zhang L., Jian X., Mu C.-H., Han T.-C., Lu H.-P., Zhang L.-B., Yin L.-J., Deng L.-J. Structural self-deterioration mechanism for zirconium diboride in an inert environment. *Ceram. Inter.* 2021. Vol. 47. P. 18977—18983.
 29. Mokgadi T.F., Madito M.J., Mlambo M., Skuratov V.A., Motloung S.V., Hlatshwayo T.T. Slow and swift heavy ions irradiation of zirconium nitride (ZrN) and the migration behaviour of implanted Eu. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2019. Vol. 461. P. 63—69.
 30. Ben el Mekki M., Djouadi M.A., Guiot E., Mortet V., Pascal-lon J., Stambouli V., Bouchier D., Mestres N., Nouet G. Structure investigation of BN films grown by ion-beam-assisted deposition by means of polarised IR and Raman spectroscopy. *Surf. Coat. Technol.* 1999. Vol. 116-119. P. 93—99.
 31. Zhong B., Zhang T., Huang X.X., Wen G.W., Chen J.W., Wang C.J., Huang Y.D. Fabrication and Raman scattering behavior of novel turbostratic BN thin films. *Mater. Lett.* 2015. Vol. 151. P. 130—133.
 32. Pokropivny V., Kovrygin S., Gubanov V., Lohmus R., Lohmus A., Vesi U. Ab-initio calculation of Raman spectra of single-walled BN nanotubes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2008. Vol. 40. P. 2339—2342.
 33. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Pierson J.F., Bychkova M.Ya., Manakova O.S., Levashov E.A., Shtansky D.V. Comparative study of sliding, scratching, and impact-loading behavior of hard CrB₂ and Cr—B—N films. *Tribol. Lett.* 2016. Vol. 63. Art. 44.
 34. Yamauchi S., Do S. Raman spectroscopic study on the behavior of boric acid in wood. *J. Wood Sci.* 2003. Vol. 49. P. 227—234.
 35. Zhao S., Zhao Y., Ran Y., Lu H., Guo Q., Gao C., Zhao Y., Yan W., Jiang Z., Wu H., Zhang D., Wang Z. Surface enhanced Raman scattering on ion-beam-deposited TiN_x/Si substrates. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2020. Vol. 472. P. 24—31.
 36. Li H., Yang B., Yu B., Huang N., Liu L., Lu J., Jiang X. Graphene-coated Si nanowires as substrates for surface-enhanced Raman scattering. *Appl. Surf. Sci.* 2021. Vol. 541. Art. 148486.
 37. Wang X., Ji Y., Zhang M., Zhao Y., Chen Y., Zhao Z., Pan S., Wang H. Damage effects in 6H—SiC single crystals by Si&H dual ion irradiation: A combined Raman and XRD study. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2020. Vol. 485. P. 20—25.
 38. Yu L., Zhao H., Xu J. Mechanical, tribological and corrosion performance of WBN composite films deposited by reactive magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 315. P. 380—386.
 39. Pat S., Şilik E., Musaoğlu C., Özen S., Mohammadigharehbagh R., Hakan Yudar H., Korkmaz Ş. Cubic BN thin film deposition by a RF magnetron sputtering. *Vacuum*. 2018. Vol. 157. P. 31—35.
 40. Podgornik B., Kafexhiu F., Kosec T., Jerina J., Kalin M. Friction and anti-galling properties of hexagonal boron nitride (*h*-BN) in aluminium forming. *Wear*. 2017. Vol. 388-389. P. 2—8.
 41. Rebholz C., Ziegele H., Leyland A., Matthews A. Structure, mechanical and tribological properties of Ti—B—N and Ti—Al—B—N multiphase thin films produced by electron-beam evaporation. *J. Vacuum Sci. Technol. A*. 1998. Vol. 16. P. 2851—2857.
 42. Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Pierson J.F., Kuptsov K.A., Shtansky D.V. Hard Cr—Al—Si—B—(N) coatings deposited by reactive and non-reactive magnetron sputtering of CrAlSiB target. *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 314. P. 104—111.