



МИР материалов и технологий

Наноструктурные покрытия

Под редакцией А. Кавалейро,
Д. де Хоссона

Перевод с английского
к. ф.-м. н. А.В. Хачояна
под редакцией д. т. н.,
проф. Р.А. Андриевского

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2011

УДК 539.2+62-408

ББК 30.3

Н 25

Н 25 Наноструктурные покрытия

Под ред. А.Кавалейро, Д. де Хоссона

Москва:

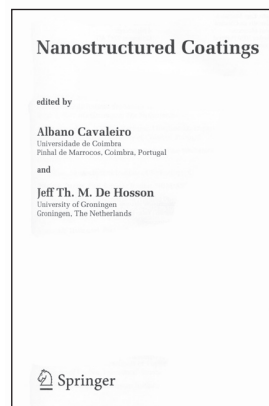
Техносфера, 2011. – 752 с. + 3 стр. цв. вкл. ISBN 978-5-94836-182-6

Сборник подготовлен международным коллективом ведущих специалистов в области нанонауки и наноструктурных покрытий. Изложены основные сведения о синтезе сверхтвердых пленок на основе тугоплавких соединений, их структуре, фазовом составе, физико-механических свойствах и сферах применения. Подробно характеризуются методы исследования покрытий: просвечивающая электронная микроскопия, наноиндентирование и компьютерный эксперимент. Детально анализируются теоретические и опытные данные о природе деформации и разрушения сверхтвердых покрытий. Особое внимание уделено их трибологическим характеристикам и термической стабильности.

Сборник будет полезен ученым, инженерам и преподавателям высшей школы, студентам и аспирантам, специализирующимся в области нанотехнологий, наноматериалов и нанопокровтий.

УДК 539.2+62-408

ББК 30.3



Перевод с английского: Nanostructure Coatings edited by Albano Cavaleiro, Jeff T. De Hosson

Copyright © 2006 Springer Science+Business Media, LLC
All Rights Reserved

© 2011, ЗАО «РИЦ «Техносфера», перевод на русский язык,
оригинал-макет, оформление

ISBN 978-5-94836-182-6

ISBN 978-0-38-725642-9 (англ.)

Содержание

Предисловие к английскому изданию	11
Предисловие редакторов к русскому изданию	13
Предисловие переводчика и редактора перевода	15
Глава 1. Галилео Галилей и проблемы твердого тела	
<i>Д.Т.М. де Хоссон и А. Кавалейро</i>	17
1.1. Введение	17
1.2. Покрытия	18
1.3. Проблемы и перспективы	21
1.3.1. Износ: роль поверхностей раздела в поведении наноматериалов	21
1.3.2. Трение: размерные эффекты в нанопокровьях	27
1.3.3. Трибологические характеристики: роль шероховатости поверхности	35
1.4. Основная идея и структура предлагаемого сборника	41
Литература	44
Дополнительная литература	47
Глава 2. Размерные эффекты в процессах деформации и разрушения наноструктурных металлов	
<i>Б. Мозер, Р. Швайгер и М. Дао</i>	48
2.1. Введение	48
2.2. Методы механических испытаний массивных и пленочных наноструктурных материалов	49
2.2.1. Испытания на растяжение и сжатие	49
2.2.2. Индентирование: экспериментальная техника и методы расчета	52
2.2.3. Методы измерения, связанные с изгибом кантилеверов	55
2.2.4. Техника испытаний материалов <i>in situ</i>	57
2.3. Деформация и разрушение наноструктур (структурные ограничения)	57
2.3.1. Кристаллические материалы	57
2.3.2. Аморфные материалы	80
2.4. Деформация при размерных ограничениях (стесненная деформация пленок)	85
2.4.1. Предел текучести и упрочнение	85
2.4.2. Циклическая деформация	91
2.5. Заключительные замечания и выводы	95
Литература	96
Дополнительная литература	107
Глава 3. Дефекты и механизмы деформации в наноструктурных покрытиях	
<i>И.А. Овидько</i>	108
3.1. Введение	108
3.2. Общие сведения о механизмах деформации в наноструктурных покрытиях	111

3.3. Внутризеренное скольжение решеточных дислокаций	113
3.4. Зернограничное скольжение	116
3.5. Ротационные механизмы деформации	120
3.6. Зернограничная диффузионная ползучесть по Кобле и диффузионная ползучесть по тройным стыкам	124
3.7. Взаимодействие между деформационными модами в нанопокртыях: эмиссия дислокаций из межзеренных границ	126
3.8. Роль дефектов и пластической деформации в релаксации внутренних напряжений в нанокристаллических пленках и покрытиях	129
3.9. Заключение	134
Литература	135
Дополнительная литература	141
Глава 4. Наноиндентирование нанокристаллических металлических слоев: изучение размерных эффектов методом молекулярной динамики	
<i>Х. Ван Свигенховен, А. Хаснауи и П.М. Дерлет</i>	142
4.1. Введение	142
4.2. Атомарное моделирование	145
4.2.1. Метод молекулярной динамики	146
4.2.2. Методы скорейшего спуска и сопряжения градиентов	147
4.2.3. Межатомные потенциалы	148
4.2.4. Создание нанокристаллических атомарных конфигураций для численного моделирования	150
4.2.5. Геометрические аспекты численного моделирования процесса наноиндентации в атомарных структурах	151
4.2.6. Методы визуализации атомарной структуры границ зерен и сеток из границ зерен	153
4.2.7. Проблемы учета временных и пространственных масштабов	155
4.3. Механизмы деформации на атомарном уровне в наноразмерных зернах, расположенных под индентором	157
4.3.1. Механизмы деформации в нанокристаллических ГЦК металлах	157
4.3.2. Атомарные механизмы процессов деформации в областях, расположенных под индентором	159
4.3.3. Взаимодействие дислокаций с сетками границ зерен	163
4.3.4. Соотношение между размерами индентера и кристаллических зерен	166
4.3.5. Скопление материала вокруг индентора в процессе деформации	172
4.3.6. Фаза разгрузки (снятия напряжений)	174
4.4. Обсуждение и общий обзор проблемы	176
Литература	178
Дополнительная литература	181
Глава 5. Электронно-микроскопическая аттестация наноструктурных покрытий	
<i>Д.Т.М. де Хоссон, Н.Д.М. Карвальо, Ю. Пей и Д. Гальван</i>	182
5.1. Введение	182
5.2. Экспериментальная методология и используемые материалы	187
5.2.1. Материалы	187

5.2.2. Исследование материалов методами электронной микроскопии	188
5.2.3. Изготовление образцов для экспериментов с использованием ПЭМ	204
5.3. Микроструктура алмазоподобных многослойных пленок	207
5.3.1. Алмазоподобные покрытия	207
5.3.2. Сложные покрытия	208
5.3.3. Частицы внутри аморфной структуры	216
5.3.4. Структура дефектов	220
5.3.5. Механизмы распространения трещин	221
5.4. Исследование многослойных пленок на основе TiN и TiN–(Ti, Al)N	226
5.4.1. Нитриды переходных металлов	226
5.4.2. Микроструктурные особенности	230
5.4.3. Формирование и микроструктура макрочастиц	236
5.4.4. Наноиндентационный отклик	238
5.5. Общий обзор содержания главы и выводы	246
Литература	257
Дополнительная литература	264
Глава 6. Измерение твердости и модуля Юнга методом наноиндентирования	
<i>Т. Чудоба</i>	265
6.1. Введение	265
6.2. Теория индентационных измерений	266
6.3. Роль и возможности измерения «податливости» измерительной аппаратуры	278
6.4. Роль и определение функции площади индентора	286
6.5. Дополнительные поправки для более точного анализа данных	292
6.5.1. Поправка, связанная с тепловым дрейфом	292
6.5.2. Поправка на нулевую точку	296
6.6. Специфика проведения наноиндентационных испытаний на тонких твердых поверхностях	298
6.6.1. Проблемы, связанные с влиянием подложки	298
6.6.2. Эффекты, связанные с возникновением навалов и провалов на поверхности	305
6.7. Пределы и возможности сравнения измерений твердости материалов	308
6.8. Измерения модуля Юнга с использованием инденторов со сферическим наконечником	311
Литература	315
Дополнительная литература	317
Глава 7. Влияние добавок третьего элемента на структуру и механические свойства наноструктурных твердых пленок на основе переходных металлов.	
Часть I – нитриды	
<i>А. Кавалейро, Б. Триндаде и М.Т. Виейра</i>	318
7.1. Введение	318
7.2. Добавка алюминия в нитриды переходных металлов	320

7.3. Тройные нитриды на основе переходных металлов IV–VI групп	324
7.4. Особая ситуация, связанная с добавкой кремния к нитридам переходных металлов	328
7.5. Добавка элементов с низким сродством к азоту в нитриды переходных металлов	332
7.6. Покрытия на основе вольфрама	333
7.6.1. Двойные системы	333
7.6.2. Тройная система W–X–N	337
7.7. Заключение: общий обзор и анализ содержания гл. 7	365
Литература	367
Дополнительная литература	375
Глава 8. Влияние добавок третьего элемента на структуру и механические свойства наноструктурных твердых пленок на основе переходных металлов.	
Часть II – карбиды	376
<i>А. Кавалейро, Б. Триндаде и М.Т. Виейра</i>	376
8.1. Введение	376
8.2. Аморфные карбидные тонкие пленки, осаждаемые напылением	379
8.3. Структурные модели для предсказания образования аморфных фаз	380
8.4. Образование аморфных фаз в распыленных пленках на основе тройных карбидов переходных металлов	386
8.4.1. Тонкие пленки типа ПМ–Fe–C (ПМ = Ti, V, W, Mo, Cr)	386
8.4.2. Тонкие пленки типа W–ПМ–C (ПМ = Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Pd и Au)	390
8.5. Твердость и модуль Юнга распыленных тонких пленок на основе тройных карбидов переходных металлов	396
8.5.1. Тройные системы ПМ–C/ПМ ₁ –C (ПМ = металл группы VA, ПМ ₁ = металл группы VIA)	396
8.5.2. Другие тройные карбидные системы типа ПМ–ПМ ₁ –C	399
8.6. Термическая стабильность распыленных тонких пленок на основе тройных карбидов переходных металлов	403
8.7. Заключение и краткий обзор содержания главы	406
Литература	407
Дополнительная литература	411
Глава 9. Концепция создания сверхтвердых нанокompозитов с высокой термической стабильностью: получение, свойства, промышленные применения	
<i>С. Вепрек и М.Г.Д. Вепрек-Хейман</i>	412
9.1. Введение	412
9.1.1. Возможные причины возникновения артефактов при измерениях твердости сверхтвердых покрытий	413
9.1.2. Требования к толщине покрытий	417
9.2. Обзор предыдущих исследований в данной области	418
9.3. Сверхтвердые нанокompозиты и упрочнение посредством ионной бомбардировки	421
9.4. Сверхтвердые нанокompозиты с высокой термической устойчивостью	426

9.4.1. Концепция осаждения устойчивых сверхтвердых нанокompозитов	426
9.4.2. Характеристики полностью сегрегированных сверхтвердых нанокompозитов	438
9.5. Воспроизводимость процессов получения сверхтвердых нанокompозитов	453
9.5.1. Влияние примесей	453
9.5.2. Условия, необходимые для полного разделения фаз при осаждении	456
9.5.3. Условия, необходимые для получения твердости от 80 до ≥ 100 ГПа	460
9.6. Механические свойства сверхтвердых покрытий	462
9.6.1. Последние результаты исследований	462
9.6.2. Сопротивление хрупкому разрушению	465
9.6.3. Упругое восстановление (последствие)	467
9.6.4. Идеальная прочность на разрыв	467
9.6.5. Направления некоторых будущих исследований	469
9.7. Промышленное применение	470
9.8. Заключение	471
Литература	473
Дополнительная литература	480
Глава 10. Физические и механические свойства твердых нанокompозитных пленок, получаемых реактивным магнетронным напылением	481
<i>И. Музил</i>	481
10.1. Введение	481
10.2. Формирование нанокристаллических и нанокompозитных покрытий	482
10.2.1. Бомбардировка низкоэнергетическими ионами	482
10.2.2. Процесс смешивания	484
10.2.3. Структура пленок	484
10.3. Микроструктура нанокompозитных покрытий	488
10.4. Роль энергии ионов в формировании покрытий	490
10.4.1. Ионная бомбардировка при реактивном напылении пленок	493
10.4.2. Влияние ионной бомбардировки на элементный состав распыленной пленки	495
10.4.3. Влияние ионной бомбардировки на физические характеристики формируемых пленок	496
10.4.4. Ионная бомбардировка растущих пленок при пульсирующем распылении	499
10.5. Природа повышенной твердости однофазных пленок	502
10.5.1. Научные проблемы, связанные с созданием сверхтвердых нанокompозитных пленок	504
10.5.1. Макронапряжения в распыленных пленках	505
10.5.3. Высоконапряженные распыленные пленки	510
10.5.4. Пленки с низким уровнем напряжений	511

10.5.5. Общие замечания по проблеме снижения уровня макронапряжений σ в сверхтвердых пленках	519
10.6. Природа повышенной твердости однофазных пленок	519
10.7. Классификация нанокompозитов по структуре и микроструктуре	522
10.8. Механические свойства твердых нанокompозитных покрытий	524
10.8.1. Зависимость механических свойств реактивно распыляемых пленок $Ti(Fe)N_x$ от режимов осаждения	526
10.8.2. Зависимость твердости и способности сопротивляться пластическим деформациям реактивно распыляемых пленок $Ti(Fe)N_x$ от стехиометрии x и энергии E_{bi}	527
10.9. Тенденции будущих разработок	529
Литература	532
Глава 11. Термическая стабильность перспективных наноструктурных износостойких покрытий	544
<i>Л. Хультман, Х. Миттерер</i>	544
11.1. Введение	544
11.2. Измерительная техника	545
11.2.1. Измерения зависимости двухосных напряжений от температуры	546
11.2.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ	549
11.3. Восстановление (возврат при нагреве)	551
11.3.1. Однофазные покрытия	551
11.3.2. Многофазные покрытия	559
11.4. Рекристаллизация и рост зерен	563
11.4.1. Однофазные покрытия	564
11.4.2. Многофазные покрытия	566
11.5. Фазовый распад метастабильных псевдобинарных нитридов	573
11.5.1. Спинодальный распад	573
11.5.2. Дисперсионное твердение	577
11.6. Гетеродиффузия	580
11.7. Окисление	582
11.7.1. Легирование твердых покрытий для повышения стойкости к окислению	582
11.7.2. Самоадаптация покрытий при окислении	585
11.8. Заключение и обзор	586
Литература	589
Дополнительная литература	597
Глава 12. Оптимизация наноструктурных трибологических покрытий	598
<i>А. Лейланд и А. Метьюз</i>	598
12.1. Введение	598
12.2. Параметр H/E и его роль в определении характеристик покрытий	601

12.3. Получение наноструктурных покрытий осаждением из газовой фазы	606
12.4. Материалы и конструирование нанокомпозитных металлоподобных и аморфных пленок	607
12.4.1. Основа для создания металлоподобных нанокомпозитных пленок	607
12.4.2. Проблемы конструирования	610
12.4.3. Подбор материалов для наноструктурных и стеклообразных пленок	612
12.5. Примеры наноструктурных и аморфных пленок, осаждаемых из газовой фазы	617
12.5.1. Наноструктурные пленки CrCu(N) и MoCu(N)	617
12.5.2. Пленки из металлических стекол CrTiCu(B,N)	619
12.6. Адаптивные покрытия	622
12.7. Выводы	625
Литература	626
Глава 13. Синтез, структура и свойства многослойных покрытий (сверхрешеток)	
<i>Л. Хультман</i>	631
13.1. Введение	631
13.2. Выращивание многослойных пленок	632
13.3. Природа сверхтвердости	636
13.4. Механизмы деформации и износа	637
13.5. Выводы	644
Литература	645
Глава 14. Синтез, структура и применение наноразмерных многослойных покрытий (сверхрешеток), получаемых методом физического осаждения из газовой фазы	
<i>П.Э. Ховсеян, В.-Д. Мюнци</i>	648
14.1. Общие сведения о промышленном получении твердых наноразмерных многослойных покрытий	648
14.1.1. Введение	648
14.1.2. Проблемы промышленного производства	650
14.1.3. Поверхности раздела, формируемые при дуговом распылении	655
14.1.4. Основной критерий, характеризующий структуру сверхрешетки	661
14.1.5. Текстура покрытий и остаточные напряжения	672
14.1.6. Механические и трибологические свойства	677
14.2. Промышленное применение наноразмерных многослойных покрытий	679
14.2.1. Создание покрытий с заданными характеристиками	679
14.2.2. Многослойные покрытия для высокотемпературных применений	681

14.2.3. Сверхтвердые многослойные покрытия с низким коэффициентом трения и их применение	695
14.2.4. Возможности применения многослойных нанопокровтий с очень низким коэффициентом трения	707
14.2.5. Многослойные покрытия CrN/NbN с повышенной стойкостью к коррозии и износу	714
Литература	736
Дополнительная литература	743
Послесловие редактора перевода. Наноструктурные покрытия и пленки как типичные и характерные наноматериалы	744
Литература	748