

## ФИЗИКА

## PHYSICS

УДК 538.9+539.23

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-5-534-543>

Поступило в редакцию 18.06.2020

Received 18.06.2020

Член-корреспондент Ф. Ф. Комаров<sup>1,2</sup>, С. В. Константинов<sup>1</sup>,  
В. А. Зайков<sup>3</sup>, В. В. Пилько<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко

Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва,  
Российская Федерация

<sup>3</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ TiZrSiN

**Аннотация.** Методом реактивного магнетронного распыления сформированы наноструктурированные покрытия TiZrSiN на различных типах подложек в режимах с недостатком и стехиометрической концентрацией азота. Методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного фазового анализа определено структурно-фазовое состояние исходных покрытий, их толщины, а также морфология. С использованием наноиндентирования по методике Оливера и Фарра, а также трибомеханических испытаний определены твердость, модуль Юнга и коэффициента трения покрытий. Проведено облучение исследуемых покрытий TiZrSiN ионами водорода H<sup>+</sup> с энергией 500 кэВ в диапазоне флюенсов от 1 · 10<sup>16</sup> до 1 · 10<sup>17</sup> ион/см<sup>2</sup> на ускорительном комплексе AN 2500. Установлено, что наноструктурированные покрытия TiZrSiN, нанесенные в режимах недостатка и стехиометрии азота являются радиационно-стойкими и потенциально перспективными для эксплуатации как защитных на корпусах малых летательных аппаратов на орбите Земли и в условиях открытого космоса.

**Ключевые слова:** наноструктурированные покрытия TiZrSiN, структурно-фазовое состояние, трибомеханические свойства, наноиндентирование, радиационная стойкость

**Для цитирования.** Радиационная стойкость наноструктурированных покрытий TiZrSiN / Ф. Ф. Комаров [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2020. – Т. 64, № 5. – С. 534–543. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-5-534-543>

Corresponding Member Fadei F. Komarov<sup>1,2</sup>, Stanislav V. Konstantinov<sup>1</sup>,  
Valery A. Zaikov<sup>3</sup>, Vladimir V. Pilko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of the Belarusian State University, Minsk Republic of Belarus

<sup>2</sup>National University of Science and Technology MISiS, Moscow, Russian Federation

<sup>3</sup>Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus

RADIATION TOLERANCE OF NANOSTRUCTURED TiZrSiN COATINGS

**Abstract.** Nanostructured TiZrSiN coatings were formed on various types of substrates in regimes with a lack and stoichiometric nitrogen concentration using reactive magnetron sputtering. Using the methods of scanning electron microscopy and X-ray diffraction, the structural-phase state of the initial coatings, their thickness, and morphology were investigated. Nanoindentation tests according to the methods of Oliver and Farr, as well as tribomechanical tests were performed to determine hardness, Young's modulus and friction coefficient of the TiZrSiN coatings. The TiZrSiN coatings were irradiated with hydrogen ions H<sup>+</sup> with an energy of 500 keV in the fluence range from 1 · 10<sup>16</sup> to 1 · 10<sup>17</sup> ions/cm<sup>2</sup> on the AN 2500 accelerator complex. It was found that TiZrSiN nanostructured coatings deposited in nitrogen deficiency and stoichiometry regimes are radiation-resistant and potentially promising for use as protective on the bodies of small aircraft in orbit of the Earth and in open space.

**Keywords:** nanostructured TiZrSiN coatings, structural-phase state, tribomechanical properties, nanoindentation, radiation tolerance

**For citation:** Komarov F. F., Konstantinov S. V., Zaikov V. A., Pilko V. V. Radiation tolerance of nanostructured TiZrSiN coatings. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2020, vol. 64, no. 5, pp. 534–543 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2020-64-5-534-543>

**Введение.** С целью обеспечения надежного функционирования космического аппарата (КА) в целом и оборудования КА необходимо применять защитные покрытия и специальные функциональные радиационно-стойкие материалы. В частности, для обеспечения надежного функционирования трущихся узлов КА, исключая залипание, целесообразно использовать нитридные наноструктурированные покрытия TiAlN, TiAlCN, TiZrSiN.

Характерные значения энергии заряженных частиц в радиационном поясе Земли (РПЗ) составляют диапазон  $\sim 10^5$ – $10^8$  эВ, а плотность их потока –  $\sim 10^8$ – $10^{12}$  м<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>. Для удобства расчетов можно принять максимальное значение плотности частиц равное  $10^{12}$  м<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>, соответствующее области захваченной радиации РПЗ [1].

Горячая плазма электронов и ионов с энергиями  $\sim 10^2$ – $10^5$  эВ локализована в магнитосфере Земли в основном на высотах нескольких десятков тысяч километров, но в полярных областях Земли она может проникать вдоль геомагнитных силовых линий на высоты в сотни километров. Частицы такой горячей плазмы способны оказывать радиационное воздействие на приповерхностные слои материалов толщиной, значительно превышающей динамический пробег частиц плазмы. Из-за высокой плотности их потока ( $10^{11}$ – $10^{14}$  м<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>) это воздействие необходимо принимать во внимание для КА, функционирующих на высоких орбитах, а также на низких орбитах, проходящих через полярные области.

В областях РПЗ КА подвергаются облучению потоком протонов в диапазоне энергий 1–30 МэВ с плотностью потока  $3 \cdot 10^{11}$  м<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup> и с энергией свыше 30 МэВ с плотностью потока до  $2 \cdot 10^8$  м<sup>-2</sup>с<sup>-1</sup>. Основной диапазон энергетического спектра протонов находится в интервале от 500 кэВ до 10 МэВ [1; 2].

В настоящее время к функционированию и надежности КА предъявляются высокие требования. Необходимо, чтобы КА функционировал 10–15 лет на орбите Земли. Первоочередную роль в обеспечении работоспособности КА в течение указанного периода времени играют радиационно-стойкие материалы и покрытия [1].

Рассчитанная поглощенная доза протонного облучения за время эксплуатации КА в течение 10 лет составила величину до  $3 \cdot 10^{15}$  ион/см<sup>2</sup>. С учетом погрешности расчета, желательного времени эксплуатации КА до 15 лет и учетом полиэнергетического спектра налетающих частиц эта величина может быть увеличена до  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Данный флюенс облучения протонами создает в покрытиях TiAlN, TiAlCN, TiZrSiN до 0,04 смещений на атом (сна) и моделирует эксплуатацию КА в условиях РПЗ в течение свыше 15 лет. Расчет производился по формуле

$$dpa = \frac{0,8 \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{nuclear}} D}{E_d \rho},$$

где  $E_d$  – пороговая энергия смещения атома из узла кристаллической решетки;  $\left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{nuclear}}$  – средние ядерные потери энергии на единицу длины пути;  $D$  – флюенс облучения;  $\rho$  – атомная плотность материала.

**Материалы и методы исследования.** Для осаждения покрытий и определения их структурных, механических свойств, а также радиационной стойкости использовались подложки из монокристаллического кремния Si(100), нержавеющей стали 12X18H10T, титана марки ВТ1-0. Нанесение покрытий TiZrSiN методом реактивного магнетронного распыления производилось на модернизированной установке УВН 2М, оснащенной модульным комплексом управления расходом газов (МКУРГ) [3; 4] с использованием композитной мишени с содержанием компонентов: Ti – 56 ат. %; Zr – 36 ат. %; Si – 8 ат. %. Нумерация режимов и основные параметры осаждения покрытий представлены в табл. 1.

Значение степени реактивности  $\alpha = 0,60$  соответствует покрытиям TiZrSiN стехиометрического состава, а степень реактивности  $\alpha = 0,57$  – покрытиям TiZrSiN с дефицитом азота.

Для облучения наноструктурированных покрытий TiZrSiN использовался ускоритель легких ионов AN 2500 фирмы High Voltage Engineering Europe B. V. (Аммерсфорт, Нидерланды). С учетом вышеизложенных во введении соображений и рассчитанного количества сна целесообразным явилось облучение наноструктурированных покрытий TiZrSiN ионами водорода H<sup>+</sup> (протонами) с энергией 500 кэВ в диапазоне флюенсов  $1 \cdot 10^{16}$ – $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>.

Таблица 1. Режимы осаждения и основные параметры осаждения покрытий TiZrSiN

Table 1. Deposition regimes and basic parameters of TiZrSiN coatings deposition

№ режима Number of deposition	$\alpha$	$I_p$ , А	$U_p$ , В	$P$ , Па	$I_{cm}$ , МА	$U_{cm}$ , В	$T_s$ , °С	$\tau$ , мин	$h$ , нм	$V_{осаж}$ , нм/с
1	0,60	1,51	360	0,72	77	-200	500	30	595	19,8
2	0,60	1,51	362	0,72	70	-150	340	35	755	21,5
3	0,57	1,51	360	0,72	78	-150	450	34	794	23,4
4	0,57	1,51	356	0,72	65	-145	450	36	893	24,8

В процессе облучения покрытий был исключен разогрев их до температур свыше 373 К, чтобы избежать диффузионного перераспределения и аннигиляции радиационно-индуцированных дефектов. С этой целью проводился контроль соответствующего уровня ионного тока на образцах, который не превышал 1–3 мкА/см<sup>2</sup>.

Морфология и микроструктура исследуемых покрытий на кремниевых подложках изучались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа Hitachi S-4800 (Япония). Ускоряющее напряжение электронного пучка варьировалось от 3 до 20 кВ. Микроскоп был оснащен датчиком рентгеновского излучения (энерго-дисперсионным спектрометром), позволяющим определять элементный состав исследуемых покрытий методом энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС).

Исследование структурно-фазового состояния покрытий TiZrSiN в исходном состоянии и после облучения осуществлялось на дифрактометре ДРОН-3.0 в монохроматизированном кобальтовом (CoK $\alpha$ ) излучении при напряжении 28 кВ и анодном токе 14 мА. Расшифровка рентгенограмм осуществлялась при помощи программного обеспечения Crystallographica Search-Match с картотекой PDF-2 [5]. Измерения твердости покрытий производились методом наноиндентирования по методике Оливера и Фарра [6; 7]. Был использован прибор Nano Hardness Tester (NHT2) фирмы CSM Instruments (Швейцария) с алмазным индентором Берковича. Измерения и построения кривых нагрузки–разгрузки осуществлялись при максимальной нагрузке на индентор 0,05–0,1 Н.

Для исследования трибомеханических свойств наноструктурированных покрытий в НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ был разработан и адаптирован метод исследования износостойкости и коэффициента трения плоских образцов конструкционных материалов в паре диск–плоскость с нанесенными на их поверхность упрочняющими покрытиями [3]. Исследования износостойкости покрытий проводились при нагрузке на них 100 мН в течение 20 мин.

**Результаты и их обсуждение.** В табл. 2 представлен элементный состав покрытий TiZrSiN, осажденных из композитной мишени TiZrSi в различных режимах осаждения (табл. 1).

Таблица 2. Элементный состав покрытий TiZrSiN, осажденных из композитной мишени Ti – 56 ат. %; Zr – 36 ат. %; Si – 8 ат. %

Table 2. Elemental composition of TiZrSi/TiZrSiN coatings deposited from a composite target Ti 56 at. %; Zr 36 at. %; Si 8 at. %

№ режима Number of deposition	$\alpha$	Ti	Zr	Si	N	$N_{стех}$	Ti/Zr
1	0,60	32,25	13,55	5,49	48,70	50,74	2,380
2	0,60	32,11	13,96	5,31	48,62	50,61	2,300
3	0,57	29,07	13,12	11,59	46,22	51,73	2,216
4	0,57	28,04	12,61	13,32	46,02	51,98	2,224

Увеличение степени реактивности  $\alpha$  от значения  $\alpha = 0,57$  до величины  $\alpha = 0,60$  приводит к росту концентрации азота в покрытии более чем на 2,5 ат. %. Следует отметить, что среднее значение отношения концентраций титана к цирконию в покрытии Ti/Zr = 2,28 значительно выше, чем в мишени, где это отношение Ti/Zr = 1,56. Этот экспериментальный факт связан, на наш взгляд, с меньшим коэффициентом распыления циркония по отношению к титану и соответственно увеличением концентрации титана в покрытии. Вторая причина связана с наложе-

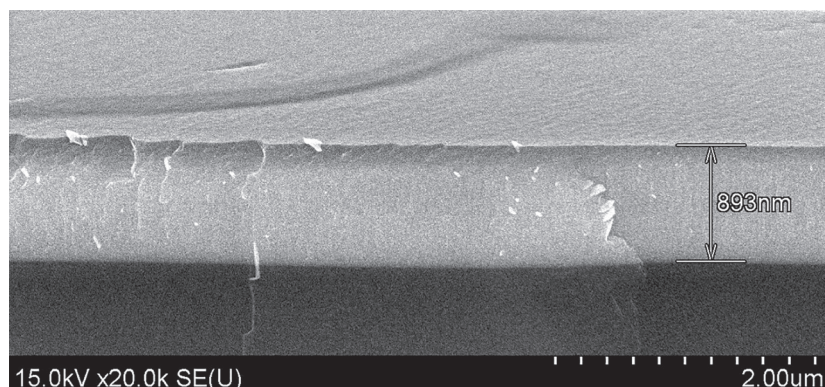
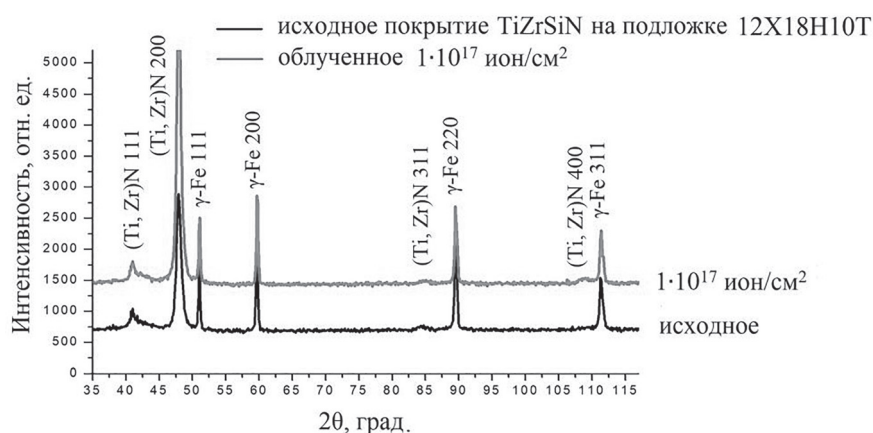


Рис. 1. СЭМ микрофотография скола покрытия TiZrSiN на кремнии, полученного в режиме 4

Fig. 1. SEM microphotograph of a cleaved TiZrSi/TiZrSiN coating on silicon obtained in regime 4

Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы от покрытия TiZrSiN, нанесенного на подложку из нержавеющей стали 12X18H10T до и после облучения ионами водорода H<sup>+</sup> с энергией 500 кэВ и флюенсом 1 · 10<sup>17</sup> ион/см<sup>2</sup>Fig. 2. X-ray diffraction patterns from a TiZrSiN coating deposited on a AISI304 stainless steel substrate before and after irradiation with hydrogen ions H<sup>+</sup> with an energy of 500 keV and a fluence of 1 · 10<sup>17</sup> ion/cm<sup>2</sup>

нием линий Ti и N в спектре ЭДРС, что может приводить к погрешности. N – атомная концентрация азота в предположении, что покрытие состоит из стехиометрических зерен TiN и ZrN в аморфной матрице Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

На рис. 1 приведена СЭМ микрофотография скола покрытия TiZrSiN на кремнии, полученного в режиме 4. Из микрофотографии видно, что поверхность всех осажденных покрытий серая и гладкая, без разрывов и пустот. Однако на поверхности образцов, полученных в режиме 3 при  $\alpha = 0,57$  наблюдались отличия – поверхность пленки волнистая. Покрытия TiZrSiN представляют собой мелкозернистый тип структуры с очень малым зерном. Следует отметить, что наличие Si в покрытии, как правило, приводит к формированию межкристаллитного слоя аморфного Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [8].

Слои покрытий TiZrSiN имеют достаточно хорошую однородность по толщине и хорошую сопряженность с подложкой. Можно предположить, что основу покрытий составляет гранецентрированная кубическая фаза на основе нитридов титана и циркония со средним размером зерен, составляющим десятки нанометров, расположенная в аморфной матрице нитрида кремния. Такого типа покрытия, как правило, обладают твердостью 30–40 ГПа, низким коэффициентом трения <0,50, адгезионной прочностью  $\geq 50$  Н и скоростью изнашивания в различных парах трения <1 · 10<sup>-5</sup> мм<sup>3</sup>/(Н · м) [8].

На рис. 2 представлены рентгеновские дифрактограммы от покрытия TiZrSiN, нанесенного на подложку из нержавеющей стали 12X18H10T до и после облучения ионами водорода H<sup>+</sup> с энергией 500 кэВ и флюенсом 1 · 10<sup>17</sup> ион/см<sup>2</sup>.

Обнаружены пики, соответствующие дифракции рентгеновских лучей от подложек:  $\gamma$ -Fe на рис. 2 и Ti в случае нанесения покрытий на подложки из титана BT1-0. Также обнаружены пики, соответствующие дифракции от комплексного нитрида (Ti, Zr)N. Максимумов дифракции от иных фаз не обнаружено, из чего следует, что покрытие TiZrSiN должно представлять собой однофазный твердый раствор на основе нитрида титана с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой типа NaCl (fcc). Атомы циркония замещают атомы титана в фазе твердого раствора, вследствие чего наблюдается отклонение параметра кристаллической решетки комплексного нитрида (Ti, Zr)N как от табличных значений нитрида титана TiN, так и от табличных значений нитрида циркония ZrN [9].

Выделенной фазы нитрида кремния не обнаружено, кроме уширения пиков нитрида (Ti, Zr)N 111 и (Ti, Zr)N 200 со сторон меньших углов в окрестности  $42^\circ$  и  $50^\circ$   $2\theta$  соответственно, образующих сильное диффузное гало. Такая картина рентгеновской дифракции характерна для наличия в наноструктурированном материале существенной фракции аморфной составляющей [10; 11]. Исходя из композиции элементного состава сформированных покрытий TiZrSiN наиболее вероятно, что данную фракцию составляет нитрид кремния  $Si_3N_4$ , находящийся в аморфном состоянии и образующий межкристаллитную прослойку. Из этого следует, что, строго говоря, покрытия TiZrSiN представляют собой двухфазную структуру, состоящую из наноразмерных кристаллитов твердого раствора (Ti, Zr)N и аморфной матрицы межкристаллитной прослойки  $Si_3N_4$ . Средний размер кристаллитов фазы (Ti, Zr)N, рассчитанный по формуле Селякова–Шеррера [12], составил величину 20–30 нм, что коррелирует с результатами, полученными методом СЭМ.

Как следует из рентгеновских дифрактограмм (рис. 2), после облучения ионами водорода  $H^+$  с энергией 500 кэВ и флюенсом  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> не наблюдается существенных изменений структуры покрытий TiZrSiN, что свидетельствует о их высокой радиационной стойкости. Не наблюдается ни распада твердого раствора (Ti, Zr)N, ни расщепления пиков дифракции как возможных признаков начала спиновальной сегрегации. Угловое  $2\theta$  смещение пиков рентгеновской дифракции от облученных покрытий TiZrSiN находится в пределах инструментальной погрешности и ошибки измерения. Из этого следует, что после облучения покрытий TiZrSiN также не выявлено изменений параметра кристаллической решетки фазы нитрида (Ti, Zr)N. Однако обнаружено угловое уширение пиков дифракции (Ti, Zr)N 111 и (Ti, Zr)N 200 после облучения, увеличивающих область когерентного рассеяния, что свидетельствует об уменьшении среднего размера кристаллитов фазы (Ti, Zr)N после облучения на 10–20 % исходной величины.

Таким образом, методом рентгеноструктурного анализа установлено, что облучение покрытий TiZrSiN ионами водорода  $H^+$  с энергией 500 кэВ и флюенсом  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> не приводит к распаду твердого раствора (Ti, Zr)N, образующего покрытие и не вызывает иных существенных структурно-фазовых изменений, из чего следует, что покрытие TiZrSiN является радиационно-стойким в данных условиях корпускулярного облучения.

На рис. 3 представлены результаты наноиндентирования исходных и облученных покрытий по методике Оливера и Фарра [6; 7]. При измерениях коэффициент Пуассона в соответствии с литературными данными принимался равным  $\nu = 0,3$  [13; 14]. На рис. 4 представлены зависимости нанотвердости и модуля Юнга покрытий TiZrSiN, нанесенных в режиме стехиометрии азота на подложки из нержавеющей стали 12X18H10T, от флюенса облучения ионами водорода  $H^+$  с энергией 500 кэВ.

По результатам измерения нанотвердости установлено, что покрытия TiZrSiN, нанесенные во всех режимах на все типы подложек, в исходном состоянии обладают высокой твердостью более 25 ГПа и пригодны для применения в приложениях машиностроения и космической техники.

После облучения для механических характеристик всех покрытий TiZrSiN наблюдается следующая зависимость. Облучение ионами водорода  $H^+$  с энергией 500 кэВ и флюенсами  $1 \cdot 10^{16}$ – $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> вызывает повышение нанотвердости и модуля Юнга на 5–25 % величины. Далее при увеличении флюенса облучения до  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> наблюдается снижение нанотвердости покрытий TiZrSiN либо до исходного значения, либо до значений ниже исходного на 5–7 % величины.

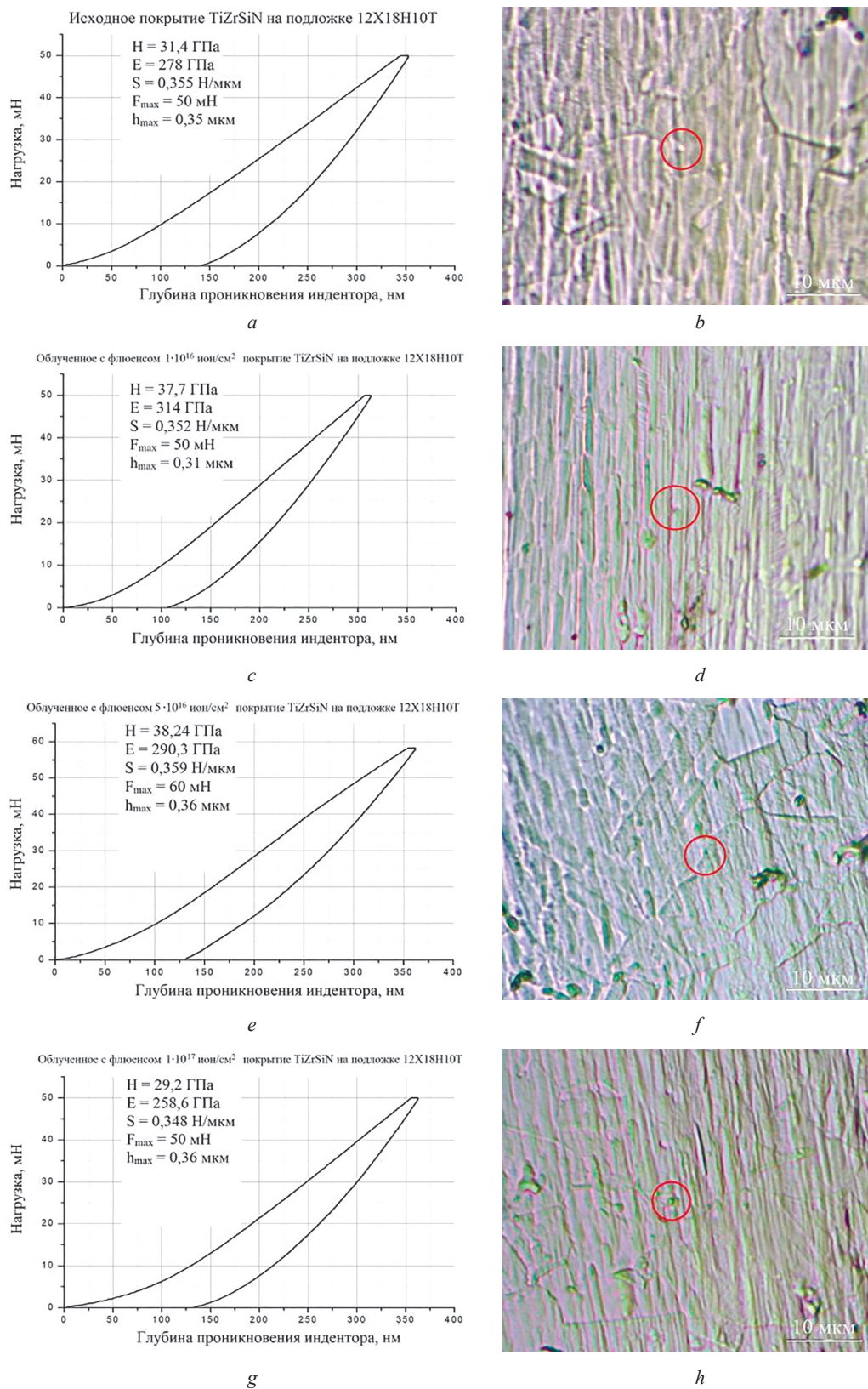


Рис. 3. Кривые нагрузки–разгрузки (*a, c, e, g*) и фотографии отпечатка индентора (*b, d, f, h*) от покрытий TiZrSiN, нанесенных в режиме стехиометрии азота на подложки из стали 12X18H10T: исходное состояние (*a, b*), облученное с флюенсом  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> (*c, d*),  $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> (*e, f*),  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> (*g, h*)

Fig. 3. Load-unloading curves (*a, c, e, g*) and photographs of the indenter print (*b, d, f, h*) from TiZrSiN coatings deposited in the stoichiometry of nitrogen on AISI304 steel substrates: initial state (*a, b*) irradiated with a fluence of  $1 \cdot 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup> (*c, d*),  $5 \cdot 10^{16}$  ion/cm<sup>2</sup> (*e, f*),  $1 \cdot 10^{17}$  ion/cm<sup>2</sup> (*g, h*)

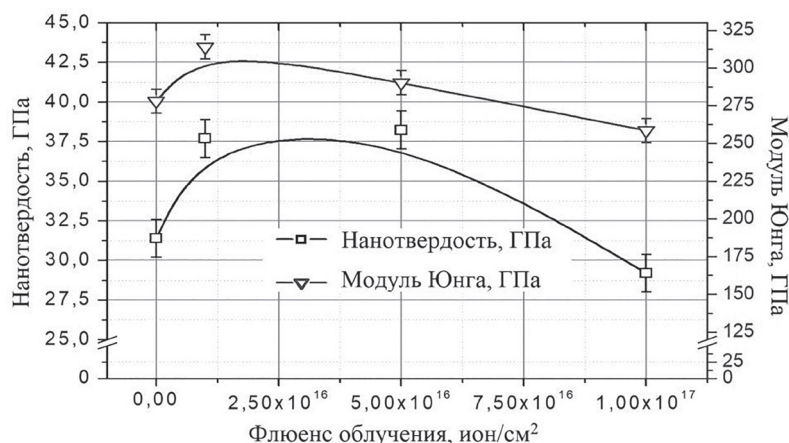


Рис. 4. Зависимости нанотвердости и модуля Юнга покрытий TiZrSiN, нанесенных в режиме стехиометрии азота на подложки из нержавеющей стали 12X18H10T, от флюенса облучения ионами водорода H<sup>+</sup> с энергией 500 кэВ

Fig. 4. Dependences of nanohardness and Young's modulus of TiZrSiN coatings deposited in the stoichiometry of nitrogen on AISI304 stainless steel substrates on the 500 keV H<sup>+</sup> hydrogen ions irradiation fluence

Также обнаружено, что режим нанесения покрытий TiZrSiN со стехиометрической концентрацией азота на подложки из титана марки BT1-0 является оптимальным для достижения наилучших величин нанотвердости и модуля Юнга.

Анализ фотографий отпечатков трехгранного алмазного индентора Берковича с поверхности исследуемых покрытий TiZrSiN свидетельствует в пользу их высокой трещиностойкости и ударной вязкости как в исходном состоянии, так и после облучения ионами водорода H<sup>+</sup> с энергией 500 кэВ в диапазоне флюенсов от  $1 \cdot 10^{16}$  до  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>. На поверхности покрытий не обнаружено трещин после индентирования. Гладкий характер кривых нагрузки–разгрузки также свидетельствует об однородности покрытий по глубине и об их высокой трещиностойкости в исходном и облученном состояниях.

Таким образом, по результатам наноиндентирования можно заключить, что наноструктурированные покрытия TiZrSiN, нанесенные в режимах недостатка и стехиометрии азота на подложки из нержавеющей стали 12X18H10T и из титана марки BT1-0, являются радиационно-стойкими при облучении ионами водорода H<sup>+</sup> с энергией 500 кэВ в диапазоне флюенсов от  $1 \cdot 10^{16}$  до  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и потенциально перспективными для эксплуатации как защитных на корпусах малых летательных аппаратов на орбите Земли и в условиях открытого космоса.

На рис. 5 представлены результаты триботехнических испытаний исследуемых покрытий TiZrSiN в исходном состоянии и после облучения ионами H<sup>+</sup> с энергией 500 кэВ в диапазоне флюенсов  $1 \cdot 10^{16}$ – $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup>.

Обнаружено, что относительный коэффициент трения исходных покрытий TiZrSiN варьируется в диапазоне 0,37–0,45. Малые колебания величины коэффициента трения покрытий со временем испытаний свидетельствуют об однородности покрытий по глубине и адекватности метода исследования.

После облучения покрытий TiZrSiN ионами водорода H<sup>+</sup> с энергией 500 кэВ и флюенсами  $1 \cdot 10^{16}$ – $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> наблюдается некоторое увеличение относительного коэффициента трения до 5–10 % исходной величины. Исключением является случай покрытия TiZrSiN, нанесенного в режиме с недостатком азота на подложку из титана марки BT1-0. Для данного случая зафиксировано существенное увеличение относительного коэффициента трения. Из проведенных исследований следует, что режим нанесения покрытий TiZrSiN со стехиометрией азота на подложки из титана марки BT1-0 является оптимальным с точки зрения достижения наилучших значений нанотвердости, модуля Юнга и триботехнических характеристик.

Таким образом, покрытия TiZrSiN, нанесенные в режиме стехиометрии азота на подложки из нержавеющей стали 12X18H10T и титана марки BT1-0, являются радиационно-стойкими, так как слабо (до 5–10 % величины) изменяют свой относительный коэффициент трения после облучения ионами водорода H<sup>+</sup> с энергией 500 кэВ и флюенсами  $1 \cdot 10^{16}$ – $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>.

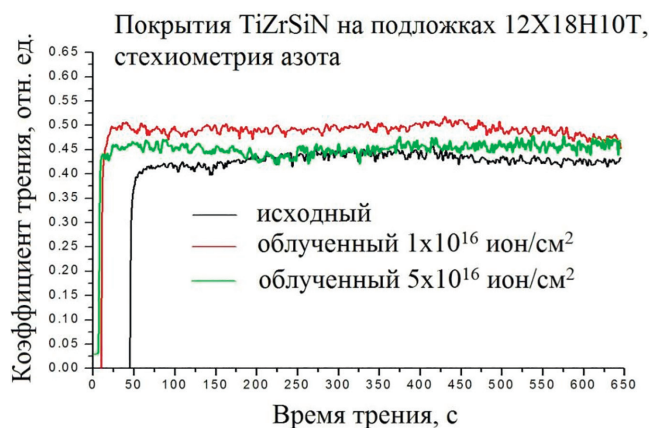


Рис. 5. Коэффициент трения (относительный) покрытий TiZrSiN в исходном и облученном состоянии, нанесенных в режиме стехиометрии азота на подложки из нержавеющей стали 12X18H10T

Fig. 5. Friction coefficient (relative) of TiZrSiN coatings in the initial and irradiated state, deposited in the stoichiometry of nitrogen on AISI304 stainless steel substrates

**Заклyчение.** Методом реактивного магнетронного напыления в режимах с недостатком и стехиометрической концентрацией азота были нанесены наноструктурированные покрытия TiZrSiN на подложки из нержавеющей стали марки 12X18H10T и титан марки BT1-0.

Методом СЭМ определены толщины сформированных образцов покрытий, которые составили величины 600–1150 нм. Установлено, что покрытия хорошего качества, сплошные, без разрывов пленки, без макропустот и включений.

Методом рентгеноструктурного фазового анализа обнаружено, что покрытия TiZrSiN состоят из кристаллитов фазы твердого раствора (Ti, Zr)N с параметром решетки, отличающимся как от TiN, так и от ZrN, и аморфной межкристаллитной матрицы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Средний диаметр кристаллитов фазы (Ti, Zr)N составил величину 20–40 нм. После облучения ионами водорода H<sup>+</sup> (протонами) с энергией 500 кэВ в диапазоне флюенсов  $1 \cdot 10^{16}$ – $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> не обнаружено никаких существенных структурно-фазовых изменений в покрытиях TiZrSiN.

Проведены трибомеханические исследования и испытания исходных и облученных покрытий TiZrSiN. Твердость всех покрытий определена выше значения 25 ГПа, что является высокой твердостью. Обнаружено, что облучение вызывает повышение твердости при флюенсах  $1 \cdot 10^{16}$ – $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> и модуля Юнга на 5–25 % величины. Далее при увеличении флюенса облучения до  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> наблюдается снижение твердости покрытий TiZrSiN либо до исходного значения, либо до значений ниже исходного на 5–7 % величины.

Также обнаружено, что режим нанесения покрытий TiZrSiN со стехиометрической концентрацией азота на подложки из титана марки BT1-0 является оптимальным для достижения наилучших величин твердости и модуля Юнга.

Установлено, что после облучения покрытий TiZrSiN ионами водорода H<sup>+</sup> с энергией 500 кэВ и флюенсами  $1 \cdot 10^{16}$ – $5 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> наблюдается некоторое увеличение относительного коэффициента трения до 5–10 % исходной величины.

Таким образом установлено, что наноструктурированные покрытия TiZrSiN, нанесенные в режимах недостатка и стехиометрии азота на подложки из нержавеющей стали 12X18H10T и из титана марки BT1-0, являются радиационно-стойкими при облучении ионами водорода H<sup>+</sup> с энергией 500 кэВ в диапазоне флюенсов от  $1 \cdot 10^{16}$  до  $1 \cdot 10^{17}$  ион/см<sup>2</sup> и потенциально перспективными для эксплуатации как защитных на корпусах малых летательных аппаратов на орбите Земли и в условиях открытого космоса.

#### Список использованных источников

1. Белоус, А. И. Космическая электроника / А. И. Белоус, В. А. Солодуха, С. В. Шведов. – М., 2015. – Т. 1. – 696 с.
2. Гушин, В. Н. Основы устройства космических аппаратов. – М., 2003. – 272 с.



3. Комаров, Ф. Ф. Влияние условий нанесения наноструктурированных покрытий из Ti–Zr–Si–N на их состав, структуру и трибомеханические свойства / Ф. Ф. Комаров, В. В. Пилько, И. М. Климович // Инженерно-физ. журн. – 2015. – Т. 88, № 2. – С. 350–354.
4. Система контроля расхода газов для применения в технологии реактивного магнетронного распыления / И. М. Климович [и др.] // Приборы и методы измерений. – 2015. – Т. 6, № 2. – С. 139–147.
5. Powder diffraction file. Alphabetical index inorganic compounds / ed. W. Frank. – Pennsylvania, 1977. – 859 p.
6. Oliver, W. C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W. C. Oliver, G. M. Pharr // J. Mater. Res. – 1992. – Vol. 7, N 6. – P. 1564–1583. <https://doi.org/10.1557/jmr.1992.1564>
7. Oliver, W. C. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / W. C. Oliver, G. M. Pharr // J. Mater. Res. – 2004. – Vol. 19, N 1. – P. 3–20. <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3>
8. Износостойкие покрытия Ti–Al–Si–C–N, полученные методом магнетронного распыления СВС-мишеней / Ф. В. Кирюханцев-Корнеев [и др.] // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – № 3. – С. 22–27.
9. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. – 3-е изд., доп. и перераб. – М., 1994. – 328 с.
10. Structure and hardness of quaternary TiZrSiN thin films deposited by reactive magnetron co-sputtering / I. A. Saladukhin [et al.] // Thin Solid Films. – 2015. – Vol. 581. – P. 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.11.020>
11. Thermal stability of nanostructured TiZrSiN thin films subjected to helium ion irradiation / V. V. Uglov [et al.] // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. – 2015. – Vol. 354. – P. 264–268.
12. Русаков, А. А. Рентгенография металлов / А. А. Русаков. – М., 1977. – 480 с
13. Nanostructured Coatings / eds. A. Cavaleiro, J. T. M. De Hosson. – Berlin, 2006. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-48756-4>
14. The effect of steel substrate pre-hardening on structural, mechanical, and tribological properties of magnetron sputtered TiN and TiAlN coatings / F. F. Komarov [et al.] // Wear. – 2016. – Vol. 352–353. – P. 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.02.007>

## References

1. Belous A. I., Soloduha V. A., Shvedov S. V. *The Space Electronics*. Moscow, 2015, vol. 1. 696 p. (in Russian).
2. Gushchin V. N. *The basics of the device of spacecraft*. Moscow, 2003. 272 p. (in Russian).
3. Komarov F. F., Pil'ko V. V., Klimovich I. M. Influence of Conditions Employed in Application of Ti–Zr–Si–N Nanostructured Coatings on their Composition, Structure, and Tribomechanical Properties. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2015, vol. 88, no. 2, pp. 358–363. <https://doi.org/10.1007/s10891-015-1200-z>
4. Klimovich I. M., Kuleshov V. N., Zaikou V. A., Burmakou A. P., Komarov F. F., Ludchik O. R. Gas flow control system in reactive magnetron sputtering technology. *Pribory i metody izmerenii = Devices and Methods of Measurements*, 2015, vol. 6, no. 2, pp. 139–147 (in Russian).
5. Frank W., ed. *Powder diffraction file. Alphabetical index inorganic compounds*. Pennsylvania, 1977. 859 p.
6. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 1992, vol. 7, no. 6, pp. 1564–1583. <https://doi.org/10.1557/jmr.1992.1564>
7. Oliver W. C., Pharr G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*, 2004, vol. 19, no. 1, pp. 3–20. <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3>
8. Kiryukhantsev-Korneev F. V., Kuptsov K. A., Sheveiko A. N., Levashov Ye. A., Shtansky D. V. Wear-resistant Ti–Al–Si–C–N coatings obtained by magnetron sputtering of SHS targets. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya* [Bulletin of Higher Educational Institutions. Powder metallurgy and functional coatings], 2011, no. 3, pp. 22–27 (in Russian).
9. Gorelik S. S., Skakov Yu. A., Rastorguev L. N. *X-ray and electron-optical analysis*. 3rd ed. Moscow, 1994. 328 p. (in Russian).
10. Saladukhin I. A., Abadias G., Michel A., Uglov V. V., Zlotski S. V., Dub S. N., Tolmachova G. N. Structure and hardness of quaternary TiZrSiN thin films deposited by reactive magnetron co-sputtering. *Thin Solid Films*, 2015, vol. 581, pp. 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.11.020>
11. Uglov V. V., Abadias G., Zlotski S. V., Saladukhin I. A., Skuratov V. A., Leshkevich S. S., Petrovich S. Thermal stability of nanostructured TiZrSiN thin films subjected to helium ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physical Research Section B*, 2015, vol. 354, pp. 264–268. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2014.12.043>
12. Rusakov A. A. *Radiography of metals*. Moscow, 1977. 480 p. (in Russian).
13. Cavaleiro A., De Hosson J. T. M., eds. *Nanostructured Coatings*. Berlin, 2006. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-48756-4>
14. Komarov F. F., Konstantinov V. M., Kovalchuk A. V., Konstantinov S. V., Tkachenko H. A. The effect of steel substrate pre-hardening on structural, mechanical, and tribological properties of magnetron sputtered TiN and TiAlN coatings. *Wear*, 2016, vol. 352–353, pp. 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.02.007>

**Информация об авторах**

*Комаров Фадей Фадеевич* – член-корреспондент, д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий лабораторией. Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ (ул. Курчатова, 7, 220045, Минск, Республика Беларусь). E-mail: komarovf@bsu.by.

*Константинов Станислав Валерьевич* – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник. Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ (ул. Курчатова, 7, 220045, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mymail3000@tut.by.

*Зайков Валерий Александрович* – ст. преподаватель. Белорусский государственный университет (ул. Курчатова, 1, 220045, Минск, Республика Беларусь). E-mail: valery48@tut.by.

*Пилько Владимир Владимирович* – мл. науч. сотрудник. Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ (ул. Курчатова, 7, 220045, Минск, Республика Беларусь). E-mail: pilkow@mail.ru.

**Information about the authors**

*Komarov Fadey F.* – Corresponding Member, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Laboratory. A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University (7, Kurchatov Str., 220045, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: komarovf@bsu.by.

*Konstantinov Stanislav V.* – Ph. D. (Physics and Mathematics), Senior researcher. A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University (7, Kurchatov Str., 220045, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mymail3000@tut.by.

*Zaikov Valery A.* – Senior lecturer. Belarusian State University (1, Kurchatov Str., 220045, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: valery48@tut.by.

*Pilkov Vladimir V.* – Junior researcher. A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University (7, Kurchatov Str., 220045, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: pilkow@mail.ru.