

УДК 621.793

С. Д. ЛАТУШКИНА, А. Г. ЖИЖЧЕНКО, О. И. ПОСЫЛКИНА, Т. П. УРБАН

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ  
ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ TiN***Физико-технический институт НАН Беларуси**(Поступила в редакцию 21.10.2013)*

**Введение.** Основным механизмом изменения физико-механических свойств износостойких покрытий является упрочнение растворенными атомами, так как покрытия конструируются на базе концентрированных твердых растворов или химических соединений. Модифицируя состав твердого раствора, можно оптимизировать его физико-механические характеристики за счет изменения типа химической связи. Кроме того, примесные атомы сильно снижают подвижность дислокаций и повышают стабильность дислокационной структуры (замедляют протекание процессов возврата и рекристаллизации) и, следовательно, могут обеспечить стабильность структуры конденсата, т. е. предотвращать или замедлять процессы старения [1]. Модифицирование твердых растворов за счет легирования материала покрытия технологически возможно по двум механизмам: раствор замещения в подрешетке металлоида, раствор замещения в подрешетке металла.

В первом случае процесс управляется за счет направленного изменения соотношения реакционных газов в камере. Таким образом, формируются покрытия  $Ti(N, C)$ , отличающиеся высокой твердостью, коррозионной стойкостью, повышенным сопротивлением к окислительному износу [2, 3]. Во втором случае модифицирование осуществляется за счет направленного легирования покрытий различными элементами (Zr, Mo, Cr, V, Nb, Hf) [4–8].

Твердорастворное упрочнение материала покрытия по второму механизму имеет более широкие возможности. Все легирующие элементы в этом случае подразделяются на элементы, образующие соединения с неограниченной растворимостью, элементы, образующие соединения с ограниченной растворимостью или не взаимодействующие между собой.

При легировании твердого раствора  $TiN$  к элементам первой группы относятся Zr, Mo, Cr, V, Nb, Hf. Они, так же как нитрид титана, образуют нитриды с ГЦК-решеткой, обладают высокой твердостью и износостойкостью. В силу их взаимной неограниченной растворимости с нитридом титана состав покрытия регулируется в широких пределах и тем самым подбираются его свойства. Использование в качестве легирующих компонентов элементов, не образующих химические соединения с титаном и азотом при данных условиях осаждения (Cu), должно приводить в действие и другие механизмы (например, дисперсионное упрочнение, зернограничное упрочнение материалов).

В настоящей работе для изучения особенностей структурообразования многокомпонентных покрытий на основе  $TiN$  в качестве легирующих элементов выбраны медь и хром, обладающие различной растворимостью.

**Материалы и методы исследования.** Покрытия  $(Ti, Cr)N$ ,  $TiN/Cu$  толщиной 1,5–2 мкм осаждались на вакуумно-дуговой модернизированной установке УРМЗ 3.279.048 на полированные подложки из кремния для системы  $(Ti, Cr)N$  и из стали 12X18H10T для системы  $TiN/Cu$ , расположенные на неподвижно закрепленном подложкодержателе [9]. Для получения покрытий использовались катоды титана марки ВТ1-0, меди и хрома, реакционным газом служил азот чистоты 99,98. Покрытия формировались путем одновременного распыления двух катодов (титана и меди или

титана и хрома) в среде очищенного азота при давлении реакционного газа  $0,6 \cdot 10^{-2}$  Па, потенциал смещения на подложке составлял  $-100$  В. Изменение элементного состава покрытий определялось варьированием тока дугового разряда для хромового или медного дугового испарителя

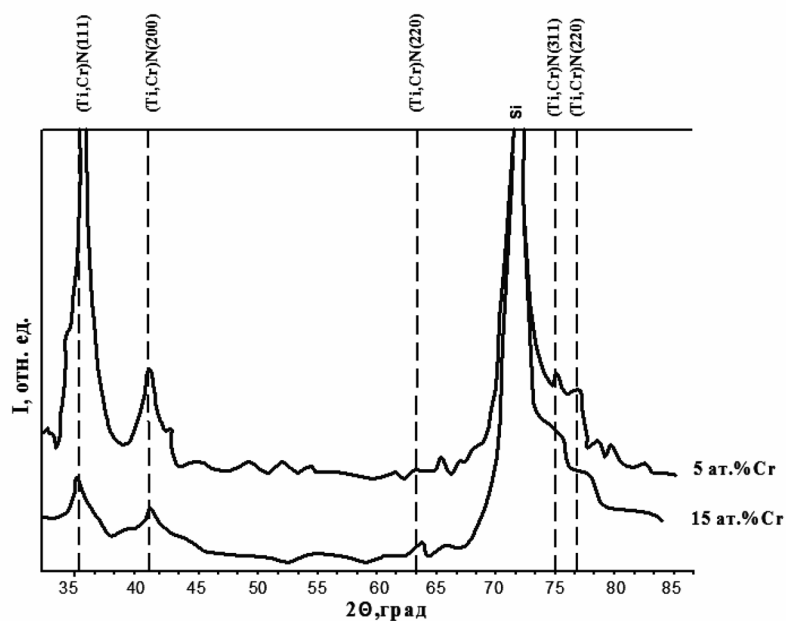
Рентгеноструктурные исследования проводились на аппарате ДРОН-3М в фильтрованном излучении  $\text{CuK}_\alpha$ . Съемка дифрактограмм для фазового анализа проводилась в схеме сканирования  $\theta-2\theta$  с фокусировкой по Брегу–Брентано в интервале углов от 20 до 90 град. Для расшифровки дифрактограмм использовалась база Международного центра дифракционных данных JCPDS. Расчет напряженного состояния покрытий производился при помощи компьютерной программы Diffractionmeter. По положению дифракционных линий определялся период кристаллической решетки исследуемых фаз в направлении нормали к поверхности пленки. Расчет проводился с учетом всех имеющихся интенсивных отражений. По уширению линий (111) или (200) из соотношения Селякова–Шеррера определялся размер областей когерентного рассеяния (ОКР) в этих фазах.

**Результаты и их обсуждение.** *Исследование покрытий (Ti, Cr)N.* Для осаждения вакуумно-дуговых (Ti, Cr)N-покрытий используются два основных метода [10]. Первый метод заключается в осаждении с применением сплавного катода из Ti и Cr, при этом поток плазмы, содержащий ионы Ti и ионы Cr, движется в одном направлении к поверхности подложки. Однако из-за различия в скорости испарения Ti и Cr (для Ti ниже, чем для Cr) существуют проблемы обеспечения равномерности структуры и фазового состава покрытий [11]. Получение интерметаллического сплавного катода Ti–Cr является сложной и дорогостоящей технологией из-за чрезмерной хрупкости катода в зависимости от отношения Ti : Cr.

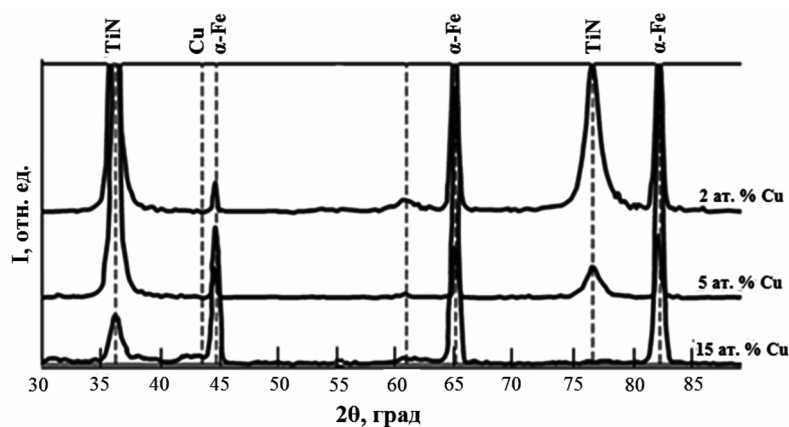
Использование для осаждения двух однофазных катодов из титана и хрома, в результате которого потоки частиц от нескольких источников смешиваются в один поток, позволяет получать как однослойные, так и многослойные покрытия [11]. Преимуществами этого метода являются как меньшая технологическая стоимость, так и возможность регулирования объемной доли хрома в покрытии.

Однако необходимо учитывать различия в характеристиках катодно-дугового испарения Ti и Cr. Известно, что, как правило, испускание макрочастиц преобладает для материалов с более низкой точкой плавления [12]. Хром с объемно центрированной кристаллической решеткой имеет более высокую температуру плавления по сравнению с гексагональным плотноупакованным  $\alpha$ -титаном ( $1850$  °С для Cr по сравнению с  $1670$  °С для  $\alpha$ -Ti) [12, 13]. Однако при распылении катодов титана и хрома без сепарации плазменного потока обнаружено, что в покрытиях на основе хрома значительно большее содержание капельной составляющей, чем в покрытиях на основе титана [10]. По-видимому, это обусловлено тем, что в процессе осаждения на поверхности катодов за счет присутствия азота в атмосфере камеры формируется слой нитридов [14]. При этом температура точки плавления для CrN ( $1740$  °С) меньше температуры точки плавления для TiN ( $3290$  °С), следовательно, для хромового катода характерна более высокая эмиссия макрочастиц [12, 13]. Указанное обстоятельство учитывалось в настоящей работе при управлении элементным составом осаждаемых покрытий из сепарированного плазменного потока.

В результате рентгенографических исследований установлено, что для покрытий (Ti, Cr)N, осажденных при различных токах дуги хромового испарителя, характерна структура B1 NaCl. Интенсивность отражения от кристаллографической плоскости (111) имеет ярко выраженный пик для покрытий (Ti, Cr)N, при этом его интенсивность значительно уменьшается с увеличением содержания хрома (рисунок а), что совпадает с приведенными в литературе результатами [15–17]. Увеличение количества хрома в покрытии приводит к иному направлению его роста, вдоль которого система уже не может сдерживать повышение внутренних напряжений путем двойникования [18] (как, например, наблюдается для TiN) и процесс роста пленки сопровождается формированием высоких сжимающих напряжений (порядка  $15-17$  ГПа). Пики интенсивности смещаются по направлению больших значений углов  $2\theta$  при увеличении содержания хрома в покрытии, что свидетельствует об уменьшенном значении параметра кристаллической решетки. С физической точки зрения это означает, что атомы хрома располагаются в узлах, а не междоузлиях кристаллической решетки, замещая атомы титана. Поскольку атомный радиус титана



а



б

Рентгеновские дифрактограммы вакуумно-дуговых покрытий (Ti, Cr)N (а) и (Ti, Cu)N (б), полученные при разных технологических параметрах осаждения

(0,146 нм) превышает атомный радиус хрома (0,127 нм), то период кристаллической решетки системы (Ti, Cr)N уменьшается с увеличением концентрации хрома (от 0,4232 нм при 5 ат.% Cr до 0,4215 нм при 15 ат.% Cr). Таким образом, можно говорить об образовании твердого раствора на базе TiN.

Как следует из расчетов с использованием уравнения Селякова–Шеррера, для покрытий (Ti, Cr)N характерна нанокристаллическая структура с размером кристаллитов порядка 6–12 нм.

*Исследование покрытий TiN/Cu.* Так как в основе метода конденсации с ионной бомбардировкой лежит процесс генерации плазмы катодными пятнами, то при выборе технологических параметров осаждения многокомпонентных покрытий необходимо принимать во внимание различие в физических свойствах материалов катодов. Для формирования гомогенных по толщине покрытий выбор потенциала смещения при осаждении системы TiN/Cu осуществлялся при учете различия в атомных массах элементов (Cu – 63,54 г/моль; Ti – 47,88 г/моль). Известно, что скорость эрозии катода прямо пропорциональна току дугового разряда и коэффициенту, зависящему от материала катода [19]. Таким образом, регулируя скорость эрозии катода изменением величины тока дугового разряда, осуществляли управление фазовым составом покрытий.

Анализ рентгеноструктурных характеристик показал, что в нашем случае формируется соединение TiN с измененными параметрами решетки:  $a = 0,4312$  нм ( $a_{\text{табл}} = 0,4243$  нм), что является результатом кристаллических микроискажений материала покрытия. Согласно полученным результатам (рисунок б), рефлексов, относящихся к меди или ее соединениям, при малых концентрациях (2–5 ат.%) зарегистрировано не было, т. е. в этих случаях атомы меди не образуют собственной кристаллической фазы. Можно предположить, что медь находится на границах кристаллитов в аморфном состоянии.

Границы зерен являются двухмерными дефектами, имеющими макроскопические размеры двух измерений. Вследствие высокой дефектности материала зернограничного слоя, обусловленной плохим сопряжением соседних зерен, скорость диффузии компонентов сплава в зернограничных областях на несколько порядков превышает скорость объемной диффузии. Это способствует облегчению в зернограничных областях процессов сегрегации примесных элементов, зарождению и росту новых фаз. Предполагается, что период, за который атомы меди образуют вокруг растущего кристаллита TiN замкнутую оболочку, и определяет время его роста и размер [20]. Ограниченная смешиваемость титана и меди при температурных условиях осаждения (не выше 500 °С) должна препятствовать миграции границ и росту зерен. В то же время эффективность закрепления границ зерен определяется размером частиц и их объемной долей второй фазы [11]. Как показал анализ проведенных исследований, при увеличении концентрации меди в покрытии до 15 ат.% размер зерна TiN увеличивается от 22 до 76 нм, при этом на дифрактограмме регистрируется пик Cu. По-видимому, в данном случае происходит кристаллизация аморфной фазы на границе зерен и эффективность закрепления границ существенно снижается, что приводит к росту зерен основной фазы.

У образцов, полученных при формировании электродуговых покрытий TiN/Cu, размер зерна (областей когерентного рассеяния) составляет 20–25 нм, что хорошо согласуется с данными [21].

Расчеты остаточных напряжений в многокомпонентных покрытиях показали, что они достигают существенных величин: (Ti, Cr)N – 15–17 ГПа, TiN/Cu – 9–10 ГПа. Образование структурных напряжений обусловлено примесями, инородными включениями, границами блоков, фазовыми и структурными превращениями. При росте многокомпонентных покрытий конденсат насыщается различными дефектами кристаллического строения (дислокациями, внедренными или замещенными атомами примесей, избыточными вакансиями и т. п.), в нем существуют и микропоры. Тот факт, что в вакуумно-плазменных конденсатах структурные напряжения после конденсации имеют сжимающий характер, указывает на то, что вызывающие их субструктурные изменения сопровождаются увеличением удельного объема конденсата.

Полученные результаты представляют научный и практический интерес при разработке технологии осаждения многослойных покрытий, предназначенных для повышения прочности, сопротивления усталостному износу и разрушению при термомеханических нагрузках, снижению адгезионной схватываемости с обрабатываемым материалом. Выбор архитектуры многослойного покрытия в этом случае является принципиальным для обеспечения кристаллохимической совместимости слоев, формирования требующихся остаточных напряжений.

## Выводы

1. Исследованы особенности структурообразования вакуумно-плазменных покрытий на основе нитрида титана, легированного хромом и медью, осаждаемых в условиях сепарации плазменного потока. Обнаружено, что многокомпонентные покрытия (Ti, Cr)N представляют собой твердый раствор замещения с ГЦК-решеткой на базе нитрида титана. Установлено, что многокомпонентные покрытия TiN/Cu состоят из основной нанокристаллической фазы TiN, на границах зерен которой формируется тонкий слой второй фазы Cu, препятствующий росту зерен основной фазы.

2. Расчеты остаточных напряжений многокомпонентных покрытий показали, что они достигают существенных величин: 15–17 ГПа для (Ti, Cr)N и 9–10 ГПа для TiN/Cu. Установлено, что

добавление легирующих элементов (Cr, Cu) существенно уменьшает размер зерен с 30–40 нм для TiN до 6 нм для (Ti, Cr)N и до 20 нм для TiN/Cu.

3. Установленные особенности структурообразования необходимо учитывать при разработке архитектуры защитных многослойных покрытий.

### Литература

1. Палатник Л. С., Фукс М. Я., Косевич В. М. Механизмы образования и субструктура конденсированных пленок. М., 1972.
2. Кунченко В. В., Андреев А. А. // ВАНТ. Сер.: Физ. рад. поврежд. и рад. материаловед. 2001. № 2. С. 116–120.
3. Вершина А. К., Латушкина С. Д. В сб.: Технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки / Матер. 10-й междунар. науч.-практ. конф. Ч. 2. С.-Петербург, 15–18 апреля 2008 г. 2008. С. 90–95.
4. Васильев В., Лучанинов А., Решетняк Е. и др. // Вопросы атомной науки и техники. 2009. № 2. С. 173–180.
5. Han Jeon G., Myung Hyun S., Lee Hyuk M. et al. // Surf. and Coat. Technol. 2003. Vol. 174-175. P. 738–743.
6. Мрочек Ж. А., Эйзнер Б. А., Марков Г. В. Основы технологии формирования многокомпонентных вакуумных электродуговых покрытий. Мн., 1991.
7. Кунченко Ю. В., Кунченко В. В., Неклюдов И. М. и др. // ВАНТ. Сер.: Физ. рад. поврежд. и рад. материаловед. 2007. № 2. С. 203–214.
8. Тушинский, Л. И. Плохов А. В. Исследование структуры и физико-механических свойств покрытий. Новосибирск, 1986.
9. Латушкина С. Д., Романов И. М., Куис Д. В. и др. // Весці НАН Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. 2012. № 3. С. 39–43.
10. Vetter J., School H. J., Knotek O. // Surf. and Coat. Technol. 1995. Vol. 74-75. P. 286–291.
11. Jehn H. A., Rother B. // Surf. and Coat. Technol. 1999. Vol. 112. P. 103–107.
12. Martin P. J. In: Handbook of Vacuum Arc Science and Technology / Ed. by Raymond P. J. M., Boxman L. and Sanders D. M. N. Y., 1995.
13. Wriedt H. A., Murray J. L. // Journ. Phase Equilib. 1987. Vol. 8. P. 378–388
14. Moffatt W. G. In: The Handbook of Binary Phase Diagrams / Genium Publishing Corporation, Schenectady, N. Y., 1994.
15. Ward L. P., Strafford K. N., Subramanian C. et al. // Journ. of Materials Processing Technology. 1996. Vol. 56. P. 375–384.
16. Hones P., Sanjines R., Levy F. // Surf. and Coat. Technol. 1997. Vol. 94-95 P. 398–402.
17. Prevéry P. S In: ASM Handbook, 10. ASM International, Materials Park, OH, 2007.
18. Leoni M, Scardi P, Rossi S. et al. // Thin Solid Films. 1999. Vol. 345, N 2. P. 263–269.
19. Myung H. S., Lee H. M., Shaginyan L. R et al. // Surf. and Coat. Techn. 2003. Vol. 163-164. P. 591–596.
20. He J. L., Sethuhara Y., Shimuzu I. // Surf. and Coat. Techn. 2001. Vol. 137. P. 38–42.
21. Goncharenko I. M., Ivanov Yu. F., Koval N. N. et. al. In: Proc. of 7<sup>th</sup> Int. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. Tomsk. 2004. P. 167–170.

S. D. LATUSHKINA, A. G. ZHIZHCENKO, O. I. POSYLKINA, T. P. URBAN

### STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF TiN-BASED VACUUM ARC COATINGS

#### Summary

The structure and the phase composition of the TiN-based vacuum arc coatings alloyed by chromium and copper deposited from the separated plasma flows are investigated. It is determined, that multicomponent (Ti, Cr)N coatings represent the substitutional solution with fcc lattice on the base of titanium nitride. It is established, that multicomponent TiN/Cu coatings consist of the basic nanocrystalline TiN phase, and the thin layer of the second Cu phase is on the grain boundary of the TiN phase and it blocks the grain growth of the main phase. It is found, that the residual stresses in the coatings are considerably high – 15–17 GPa for (Ti, Cr)N and 9–10 GPa for TiN/Cu. It is determined, that the addition of the alloying element reduces the coherent-scattering region size to 6 nm – (Ti, Cr)N and to 20 nm – TiN/Cu in comparison with 30–40 nm for TiN.