

PACS numbers: 61.05.cm, 61.46.Hk, 62.20.Qr, 68.35.Np, 68.37.Hk, 68.55.-a, 81.15.-z

## **Влияние параметров осаждения на физико-химические, механические и триботехнические свойства и структуру нитридных и карбонитридных покрытий**

Б. Р. Жоллыбеков<sup>\*</sup>,<sup>\*\*\*\*</sup>, А. М. Махмуд<sup>\*</sup>, Г. В. Кирик<sup>\*</sup>,<sup>\*\*\*\*</sup>,  
А. А. Демьяненко<sup>\*</sup>, Д. А. Колесников<sup>\*\*</sup>, Ф. Ф. Комаров<sup>\*\*\*</sup>,  
А. П. Шипиленко<sup>\*</sup>, Н. К. Ердьбаева<sup>\*\*\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>*Сумской государственной университет,  
ул. Римского-Корсакова, 2,  
40007 Сумы, Украина*

<sup>\*\*</sup>*Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
ул. Победы, 85,  
308015 Белгород, Россия*

<sup>\*\*\*</sup>*Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости, 4,  
220030 Минск, Белоруссия*

<sup>\*\*\*\*</sup>*Концерн «Укрросметал»,  
пр. Курский, 6,  
40021 Сумы, Украина*

<sup>\*\*\*\*\*</sup>*Каракалпакский государственный университет им. Бердаха,  
ул. Акад. Ч. Абдирова, 1,  
742000 Нукус, Узбекистан*

<sup>\*\*\*\*\*</sup>*Восточно-Казахстанский государственный  
технический университет им. Д. Серикбаева,  
ул. А. К. Протозанова, 69,  
070004 Усть-Каменогорск, Казахстан*

С помощью растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, измерения адгезионной прочности, коэффициента трения и скорости износа материала были изучены свойства покрытий нержавеющей стали–TiN (nc–TiN). В зависимости от потенциала сдвига, подающегося на подкладку, давления в камере и включения ВЧ-разряда показано, что совокупность разных параметров, регистрируемых в процессе царапания, позволяет различать пороговые значения критической нагрузки, связанные с разными типами когезионного и адгезионного разрушения покрытий при трибологических испытаниях. Были определены размеры нанозёрен nc–TiN, стехиометрия покрытий, фазовый и элементный составы, морфология поверхности покрытий на основе Ti(C, N) и (Ti, Al)N. Твёрдые покрытия

TiN, Ti(C, N) и (Ti, Al)N осаждали на подложку из нержавеющей стали методом катодно-дугового испарения. Химический и фазовый составы поверхности и текстуру покрытий определяли методом упругих столкновений (ERDA) с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской дифракции. Исследовали влияние на характеристики плёнки основных параметров нанесения, а именно, давления реактивного газа, тока дуги и потенциала смещения подложки. Морфологию поверхности изучали с помощью атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии. Для определения модуля упругости и нанотвёрдости использовался наноиндентор.

За допомогою растрової електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу, вимірювання адгезійної міцності, коефіцієнта тертя і швидкості зносу матеріалу, було вивчено властивості покриттів неіржавіюча сталь–TiN (нс–TiN). Залежно від потенціалу зсуву, що подається на підложжя, тиску в камері та ввімкнення ВЧ-розряду показано, що сукупність різних параметрів, які реєструються у процесі дряпання, уможливорює розрізняти порогові значення критичного навантаження, пов'язані з різними типами когезійного і адгезійного руйнування покриттів при трибологічних випробуваннях. Було визначено розміри нанозерен нс–TiN, стехіометрію покриттів, а також фазовий та елементний склади, морфологію поверхні покриттів на основі Ti(C, N) і (Ti, Al)N. Тверді покриття TiN, Ti(C, N) і (Ti, Al)N осаджували на підложжя з неіржавіючої сталі методом вакуумно-дугового випаровування. Хімічний і фазовий склади поверхні і текстура покриттів визначалися методом пружних зіткнень (ERDA) за допомогою енергодисперсійного Рентгенового аналізу, Рентгенової фотоелектронної спектроскопії і Рентгенової дифракції. Досліджувався вплив на характеристики плівки основних параметрів нанесення, а саме, тиску реактивного газу, струму дуги, потенціалу зміщення підложжя. Морфологію поверхні вивчали за допомогою атомно-силової та сканувальної електронної мікроскопії. Для визначення модуля пружності і нанотвердості використовувався наноіндентор.

Using scanning electron microscopy, XRD analysis, measurements of adhesion strength, friction coefficient, and wear rate of material, the properties of stainless steel–TiN (ss–TiN) coatings are studied. Depending on the bias potential applied to the substrate, the chamber pressure, and switching of high-frequency discharge, the combination of different parameters recorded during scratching allows to distinguish between the critical load thresholds, which are connected with different types of the cohesive and adhesive fractures of coatings through tribological tests. Nanograin sizes of ss–TiN coatings, their stoichiometry, phase and elemental compositions, and surface morphology are determined. Hard coatings TiN, Ti(C, N), and (Ti, Al)N are deposited on a substrate of stainless steel by vacuum-arc discharge. The chemical and phase composition of surface and texture of coatings are determined by method of elastic collisions (ERDA) with use of the energy-dispersive X-ray analysis, X-ray photoelectron spectroscopy, and X-ray diffraction. The effect of main parameters of deposition (such as reactive gas pressure, arc current, and substrate bias potential) on the characteristics of film is studied. Surface morphology is studied by the AFM and SEM analyses. The elastic modulus and nanohardness are determined with use of a nanoindenter.

**Ключевые слова:** покрытия нержавеющая сталь–TiN, Ti(C, N), (Ti, Al)N, нанотвёрдость, модуль упругости, адгезионные, триботехнические и деформационные характеристики.

*(Получено 14 января 2013 г.; окончат. вариант — 10 июня 2013 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что с целью защиты от износа изделий из инструментальной стали одними из первых использовали TiN-покрытия, причем TiN получали разными способами осаждения. В научных работах было показано, что нитрид титана имеет достаточно хорошие свойства для широкого применения таких покрытий в производстве. Со временем, в качестве защитных покрытий начали активно использовать нитриды других металлов CrN, ZrN, AlN, SiN и их комбинации, а также, чередование тонких слоев изменяющего состава нитридов. Относительно недавно было обнаружено, что с уменьшением размера зерна и формированием как минимум двух фаз, отличающихся по размеру, или нанозерен, разориентированных относительно друг друга, покрытия TiN приобретают повышенную твердость (свыше 40 ГПа) и имеют очень хорошую стойкость к износу [1–5]. Было обнаружено также, что с уменьшением размера зерна до 10 нм и менее, резко улучшаются физико-механические свойства, которые в свою очередь зависят от условий и методов осаждения этих покрытий [5–9]. Поэтому стояла задача исследовать покрытия из нитридов и карбонитридов титана (Ti, Al)N, Ti(C, N), а TiN использовать в качестве эталона, затем, меняя условия осаждения, получить наноструктурные пленки с высокими физико-механическими свойствами.

Целью данной работы является проведение комплексного исследования структуры, фазового состава, морфологии поверхности и физико-механических характеристик для покрытий нержавеющая сталь–TiN, (Ti, Al)N, Ti(C, N), полученных в условиях катодного вакуумно-дугового испарения и ионно-плазменного осаждения с ВЧ-стимуляцией.

## 2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве подложек использовались полированные образцы в виде пятаков диаметром 20 мм и толщиной 3 мм. В качестве материала подложек использовалась нержавеющая сталь (нс) 12Х18Н10Т.

Перед нанесением покрытий подложки очищались в вакуумной камере с помощью ионной бомбардировки. Покрытия из нитрида титана были получены в вакуумно-дуговой установке «Булат-3Т».

Описание серийной установки приведено в литературе [1]. Использовали два режима нанесения покрытий: режим непрерывного осаждения и осаждение покрытий с ВЧ-стимуляцией. В этом режиме подложка погружается в плазму [1] и на нее подается отрицательный импульсный потенциал. Ускорение ионов происходит в динамическом самоорганизующемся пограничном слое, который формируется вблизи поверхности мишени под действием импульсного отрицательного потенциала. Осаждение покрытий проводилось в условиях подачи на подложку одновременно постоянного потенциала в 230 В и отрицательных импульсов амплитудой 2 кВ с частотой следования импульсов 7 кГц и длительностью 10 мкс. Сила тока дуги была равна 60 и 90 А. Давление азота при осаждении составляло  $10^{-2}$  Па. Расстояние от испарителя до подложки составляло 250 мм. Подложки прогревались до температуры 540°C. При непрерывном осаждении покрытий постоянный потенциал, ток дуги, давление азота в камере, расстояние от испарителя до подложки и температура подложек были такими же, как и указанные выше.

Перед нанесением покрытия поверхности образцов распылялись (очищались) с помощью Ti-ионной бомбардировки (1000 В, 5 мин). Основные используемые параметры обработки различных покрытий: материал катода — Ti, Al; реактивный газ —  $N_2$ ,  $CH_4$  (или  $C_2H_2$ ); давление газа  $P = 3 \cdot 10^{-3} - 1$  Па; ток дуги  $I_a = 60 - 120$  А; потенциал смещения подложки  $V_s = 15 - 220$  В; температура подложки  $T = 160 - 540$ °C; время нанесения  $t = 15 - 90$  мин. Для нанесения многофазных композитов TiN и (Ti, Al)N использовали Ti-катод и различные пары катодов (Ti + Al) в  $N_2$  атмосфере, а для приготовления Ti(C, N) реактивный газ состоял из смеси  $N_2$  и  $CH_4$ .

Толщина покрытий и состояние границ между основой и покрытием определялись с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-106 по дифрактограммам излома при ускоряющем напряжении 20 кВ. Кроме того, с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) изучалась морфология поверхности образцов.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) образцов проводился с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 в  $CuK_\alpha$ -излучении.

Исследование механических характеристик слоев покрытия проведено методом наноиндентирования с помощью прибора Nanoindenter G200 (MES System, USA) с использованием трехгранной пирамидки Берковича с радиусом затупления при вершине около 20 нм. Точность измерения глубины отпечатка составляла  $\pm 0,04$  нм. Отпечатки наносились на расстоянии 15 мкм друг от друга, а измерения твердости проводили до глубины 200 нм (для уменьшения влияния подложки на измеренные значения твердости).

Для определения адгезионной/когезионной прочности, стойкости к царапанью, а также для исследования механизма разрушения был использован скретч-тестер REVETEST (GSM INSTRUMENT)

[9]. На поверхность покрытия алмазным сферическим индентором типа «Rockwell» с радиусом закругления 200 мкм были нанесены царапины при непрерывно нарастающей нагрузке.

Полученные покрытия и образцы испытывались на износостойкость на машине трения СМЦ-1 по схеме «плоскость–цилиндр» с использованием технического вазелина. В течение всего испытания образец не снимался с машины трения. Измерения ширины канавки и ее длину в зоне износа проводили с помощью микроскопа Бринеля МПБ-2, который обеспечивает точность измерений  $\pm 0,025$  мм [7–11].

Химический состав плёнок исследовали методом упругих столкновений (ERDA) с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX). Датчик для измерения упругих столкновений состоял из кремниевого детектора, размещённого внутри ионизационной камеры. Углы падения и входа составляли  $75^\circ$  относительно нормали образца. EDX-исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе «JEOL» (Japan). Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) осуществлялась на спектрометре SSX-100 в вакууме  $5 \cdot 10^{-7}$  Па, угол измерения параметров составлял  $55^\circ$  к нормали образца. Площадь анализируемой поверхности была  $1,4$  мм<sup>2</sup>, а энергия прохождения составляла 150 эВ. В данных условиях разрешение, которое определяли как полную ширину на полумаксимуме (FWHM) пика Au  $4f_{7/2}$  для стандартного образца из золота, составляло около 1,6 эВ. Фазовый состав и текстура исследовались с помощью рентгеновской дифракции (XRD) на дифрактометре DRON-4 в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде всего, следует отметить, что все покрытия из TiN, независимо от режимов получения, имели золотисто-желтый цвет, который характерен для стехиометрического нитрида титана. Величина тока дугового разряда влияет на шероховатость осаждаемых покрытий.

Повышение тока ведёт к увеличению скорости перемещения катодных пятен на поверхности катода, к росту их размера, числа и повышению температуры катода, что приводит к возрастанию количества микрокапельной фазы в плазменном потоке катодного материала и, как следствие, к увеличению шероховатости наносимых слоёв. Эти зависимости подтверждаются измерениями шероховатости осаждаемых покрытий по центру подложки. Повышение тока дуги от 60 до 90 А приводило к увеличению шероховатости покрытия  $R_a$  в 1,5 раза.

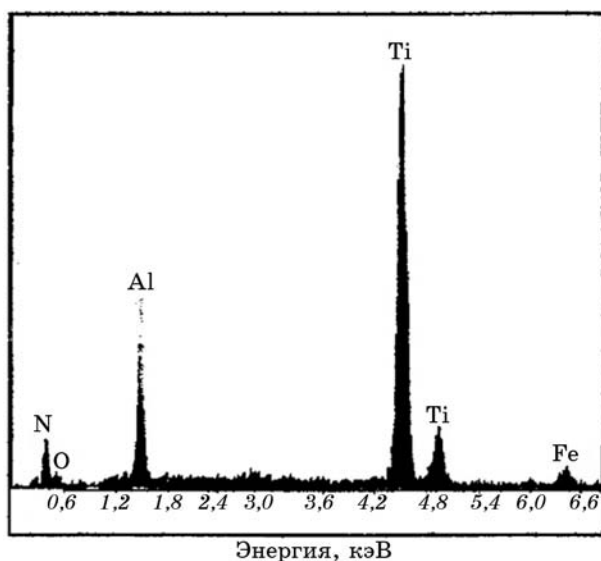
В случае тройных соединений (Ti, Al)N и Ti(C, N), элементный состав исследовали методом EDX. Примеры EDX-спектров для плёнок (Ti, Al)N и (Ti, Ni)N представлены на рис. 1. Условия нанесения плёнок были следующие: (Ti, Al)N —  $p(\text{N}_2) = 10^{-1}$  Па,  $I_{\text{Al}} = 50$  А,  $I_{\text{Ti}} =$

= 90 А,  $V_s = 220$  В; TiN —  $p(N_2) = 10^{-1}$  Па,  $I_{Al}$  — от 50 до 90 А,  $I_{Ti} = 120$  А,  $V_s = 220$  В, где  $I_{Ti}$ ,  $I_{Al}$  это токи Ti, Al катодов соответственно.

В данном случае покрытия были почти стехиометрическими при соотношении N/Ti + Al равном 0,95. Как показано, например в [9, 12, 13], соотношение Ti/Al имеет огромное влияние на свойства плёнки. Проведенные нами эксперименты показали, что соотношение Ti/Al можно контролировать путём контроля значений тока соответствующих катодов. Например, повышение  $I_{Ti}$  от 50 до 90 А приводило к увеличению соотношения Ti/Al от 0,74 до 2,09 ( $I_{Al}$  поддерживался постоянным на уровне 50 А). Эксперименты также показали, что для покрытий Ti(C, N) соотношение N/C было почти такое же (в пределах 5–10%), как и аналогичное соотношение в реактивном газе, которое контролировали при помощи скоростей газового потока  $N_2$  и газа, содержащего углерод.

Методика проведения триботехнических испытаний методом объемного износа позволяет получить кривые зависимости размера площадки износа, объемного износа и износостойкости от параметров времени, количества оборотов контртела и длины пройденного пути. На рисунке 2 приведены зависимости изменения объема материала, унесенного контртелом в процессе испытания, от длины пути, пройденного контртелом.

Проведенные испытания на износостойкость показали следующие результаты. Нанесение покрытий существенно снизило объемный износ образцов. Унос материала с подложки имел катастрофи-



**Рис. 1.** EDX-спектр для (Ti, Al)N покрытий ( $p(N_2) = 10^{-1}$  Па,  $I_{Al} = 50$  А,  $I_{Ti} = 90$  А,  $V_s = 220$  В, где  $I_{Ti}$ ,  $I_{Al}$  — это токи Ti-, Al-катодов соответственно).

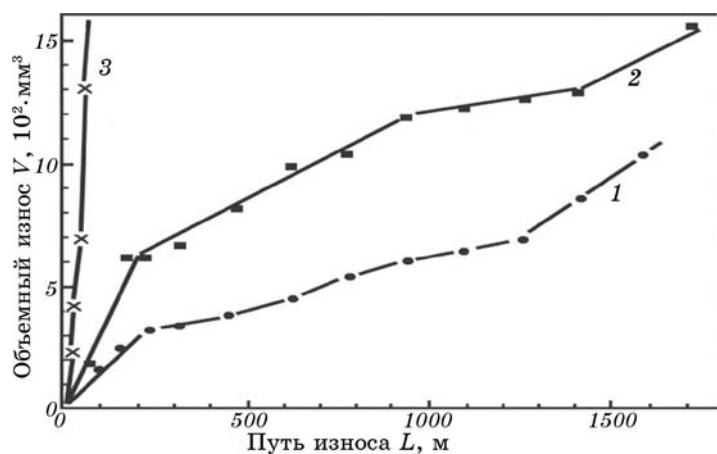
ческий [13–15] характер (кривая 3), тогда как покрытия на этой стадии не достигали конца испытаний. При базовых испытаниях на 10000 оборотов ни одно из покрытий не истиралось до подложки. Унос материала покрытий, осажденных в режиме ионно-плазменного осаждения с ВЧ-стимуляцией, в 1,5–2 раза меньше, чем покрытий, полученных в режиме непрерывного осаждения.

Измерения трения скольжения покрытий также показали преимущества покрытий, полученных в режиме вакуумно-дугового осаждения с ВЧ-стимуляцией. Так, коэффициент трения скольжения покрытия последнего типа меньше соответствующего коэффициента обычного покрытия на 10% и 11% при скольжении соответственно по пластмассе и полированному алюминию.

Рентгеноструктурные исследования фазового состава покрытий, полученных при двух режимах осаждения, показали наличие только одной фазы нитрида титана с ГЦК-решеткой типа NaCl [9]. На всех рентгенограммах присутствуют дифракционные пики (111), (200), (220) и (222). Величина интенсивностей пиков свидетельствует о том, что это однофазный поликристаллический нитрид титана.

У обоих типов образцов наблюдалось увеличение параметра кристаллической решетки  $a$  до  $0,42603 \pm 0,0141$  нм для режима непрерывного осаждения и до  $0,42599 \pm 0,0173$  нм для режима осаждения с ВЧ-стимуляцией по сравнению с массивным нитридом титана, у которого  $a_m = 0,4244$  нм [9].

Анализ интенсивностей дифракционных максимумов указывает на наличие аксиальной текстуры [111] для обоих режимов. Оценка размеров кристаллитов показала, что покрытия, полученные в ре-



**Рис. 2.** Зависимости изменения объемного износа  $V$  от длины пройденного контртелом пути  $L$  для образцов без покрытия (кривая 3) и с покрытиями из TiN, полученными в режиме непрерывного осаждения (кривая 2) и в режиме ионно-плазменного осаждения с ВЧ-стимуляцией (кривая 1).

ТАБЛИЦА 1. Химический состав плёнок.

Слой	Концентрация элементов (ат.%)					
	Ti	Al	C	Fe	N	O
(Ti, Al)N	30,9	14,8	–	2,0	43,6	8,7
(Ti, C)N	16,2	–	31,8	0,9	52,5	1,4

жиме ВЧ-стимуляции, имеют меньший размер зерен (областей когерентного рассеяния (ОКР)). Средние значения размеров кристаллитов составляют 8,9 нм, в то время как при непрерывном катододуговом осаждении покрытия имеют сравнительно больший размер нанокристаллитов до 10,3 нм.

Все покрытия имеют схожую морфологию поверхности: обнаружено присутствие капельных фракций на поверхности покрытий. Однако покрытия, полученные при различных режимах, все же имеют различные количественные характеристики параметров поверхности (табл. 1).

На рисунке 3 показан пример спектра XPS для пиков Ti 2p, N 1s и O 1s. Представлены также результаты подгонки пиков с помощью функций Гаусса–Лоренца (85% G/L).

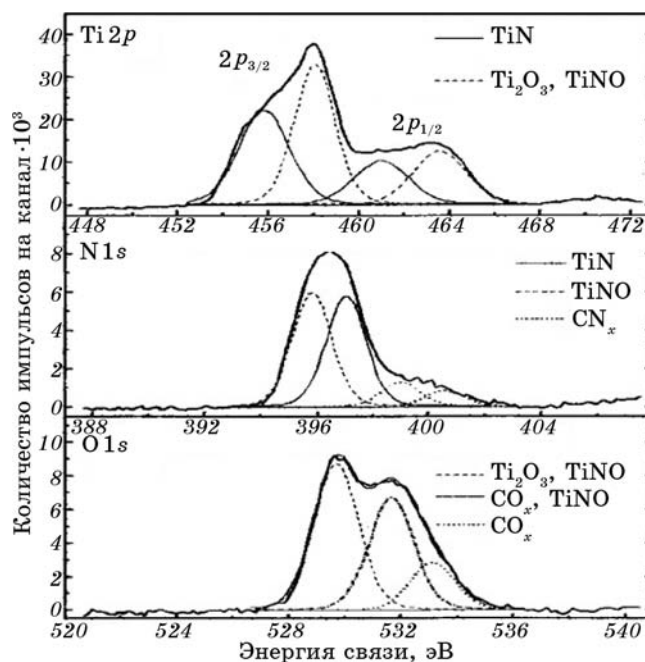


Рис. 3. XPS-спектр TiN-покрытия: пики Ti 2p, N 1s и O 1s.

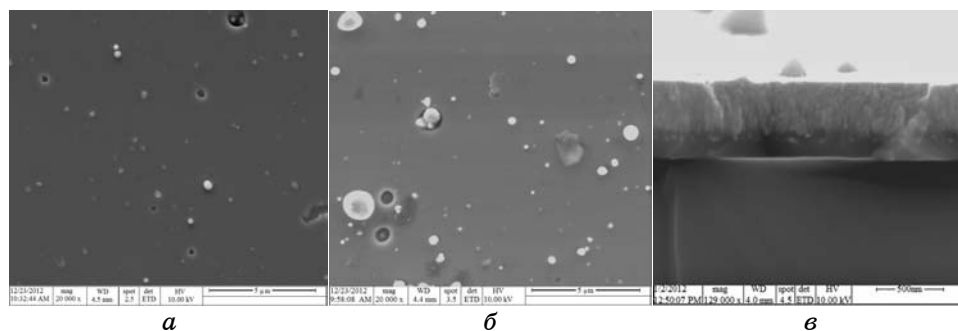


На рисунке 4 представлены микрофотографии поверхности и излома TiN-покрытия, полученного при вакуумно-дуговом осаждении. Микрофотографии покрытия TiN после осаждения получены при 20000-кратном увеличении (рис. 4, *а* и *б*). Данные микрофотографии позволяют проследить изменение поверхности с капельной фракцией под воздействием высоких температур. При воздействии на покрытие температуры 500°C (рис. 4, *б*), покрытие не поддается микроразрушению, на поверхности качественных изменений в сопоставлении с исходным образцом (рис. 4, *а*) не обнаружено. При воздействии на покрытие температуры 1000°C наблюдается его четкая структура без качественных изменений (см. рис. 4, *в*, где также виден излом покрытия, увеличение  $\times 129000$ ).

Из данных, приведенных в таблице 1, видно, что при импульсном режиме осаждения средние значения диаметра капель и их концентрации меньше, чем при непрерывном осаждении. Именно этим фактом можно объяснить различие коэффициентов трения покрытий. Методом растровой электронной микроскопии были также изучены изломы покрытий. Анализ изломов показал, что полученные покрытия имеют хорошую адгезию к подложке. Следует отметить, что в открытых поверхностных порах часто наблюдается направленный рост частиц покрытия. Сказанное хорошо иллюстрирует приведенная на рис. 5 микрофотография покрытия, полученного в режиме вакуумно-дугового осаждения с ВЧ-стимуляцией.

Соединения, сформированные на поверхности покрытия TiN (до максимальной глубины 10 нм) определяли методом XPS [1].

Из спектрального анализа (табл. 2) видно, что покрытия, состоящие из основного компонента TiN, являются квазистехиометрическими (N/Ti и TiNO). Относительная концентрация фаз в них зависит от параметров нанесения. Условия нанесения для исследуе-



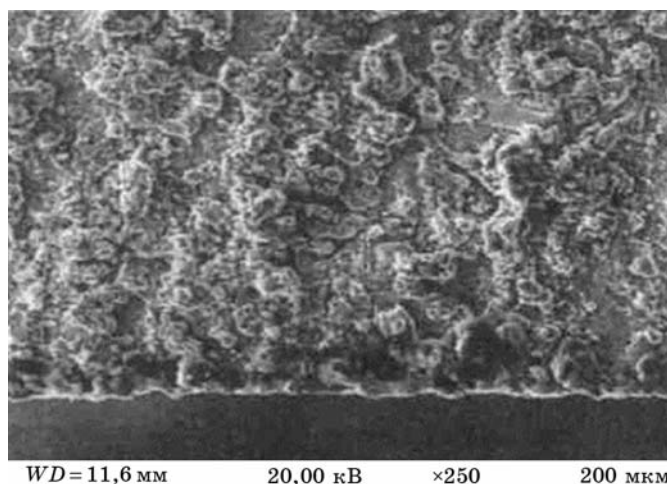
**Рис. 4.** Топография поверхностей и излома TiN-покрытий, полученных при вакуумно-дуговом осаждении: поверхность исходного образца (*а*), поверхность образца, нагретого до 500°C (*б*), поверхность (и ее излом) образца, нагретого до 1000°C (*в*).

**ТАБЛИЦА 2.** Энергии  $E$  (в эВ) XPS пиков и атомная концентрация соответствующих фаз.

Обра- зец	C		Ti		N			O	
	C-C	C-(O, N) связь	TiN	TiNO	TiNO	TiN	C-N связь	TiON	C-O связь
1	284,8	286,2	455,8	458,1	395,8	397,0	399,0	529,7	531,7
	45,0%	10,7%	4,9%	5,9%	4,5%	4,4%	1,6%	10,9%	12,0%
2	284,8	286,2	456,1	458,2	396,0	397,2	399,1	529,9	531,7
	37,9%	10,5%	6,4%	7,2%	6,1%	5,7%	1,9%	12,5%	11,8%
3	284,7	286,2,	455,9	458,1	395,9	397,2	399,0	529,9	531,6
	33,5%	288,3	6,2%	9,5%	7,0%	6,1%	2,0%	14,6%	533,1
4	284,7	286,3	455,6	458,0	396,0	397,1	398,9	529,8	531,7
	37,9%	288,4	6,4%	8,6%	4,6%	8,6%	2,5%	11,9%	533,3
		9,2%							10,4%

мых плёнок, полученных при вакуумно-дуговом осаждении и осаждении с ВЧ-стимуляцией, приведены в табл. 3.

Таким образом, при указанных режимах осаждения получены нанокристаллические нитрид-титановые покрытия, имеющие нанокристаллическую структуру. Режим ионно-плазменного осаждения с ВЧ-стимуляцией обеспечивает более мелкодисперсную кристаллическую структуру покрытий, которые, в свою очередь,



**Рис. 5.** Микрофотография TiN-покрытия, полученного в режиме вакуумно-дугового осаждения с ВЧ-стимуляцией.

**ТАБЛИЦА 3.** Значения экспериментальных параметров для покрытий из нитрида титана.

Параметр	Непрерывное вакуумно-дуговое осаждение	Вакуумно-дуговое осаждение с ВЧ-стимуляцией
$a$ , Å	$4,2603 \pm 0,0141$	$4,2599 \pm 0,0173$
$(a - a_m)/a$ , %	0,38	0,24
Размер ОКР, нм	10,29	8,88

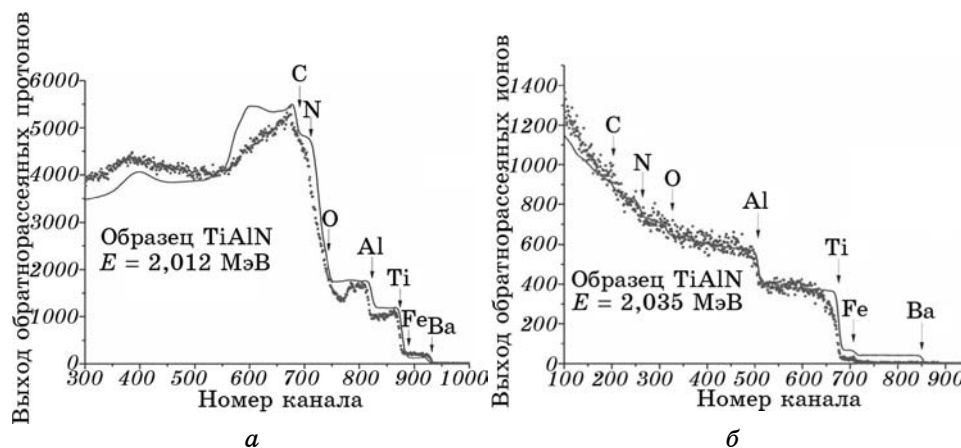
показывают более высокие характеристики износостойкости.

На рисунке 6 представлены спектры резерфордского обратного рассеяния (РОР) протонов (*a*) и ионов гелия (*б*) на образце TiAlN.

Из результатов анализа (см. рис. 6) видно, что в покрытии присутствуют такие элементы, как N, C, O, Ti, Al и в небольших количествах Fe. Также можно обратить внимание на то, что пик титана немного смещен и образует «ступеньку» вблизи поверхности покрытия. Это свидетельствует об образовании соединения  $(Ti_xAl_{1-x})N$  в слое толщиной порядка нескольких десятых микрометра.

Как видно из результатов РОР-анализа, в спектре обнаружена «полочка», свидетельствующая о взаимодействии титана и алюминия с образованием  $Ti_{50}Al_{50}$ . Стехиометрию покрытия Ti–Al–N можно оценить с помощью выражения:

$$\frac{N_{Ti}}{N_{Al}} = \frac{H_{Al}\sigma_{Al}}{H_{Ti}\sigma_{Ti}} \cong \frac{H_{Al}}{H_{Ti}} \left( \frac{Z_{Al}}{Z_{Ti}} \right)^2, \quad (1)$$



**Рис. 6.** Энергетические спектры резерфордского обратного рассеяния протонов с энергией 2,01 МэВ (*a*) и ионов He<sup>+</sup> с энергией 2,03 МэВ (*б*) для покрытия (Ti, Al)N–подложка.

где  $N_{\text{Ti}}$  и  $N_{\text{Al}}$  — процентное отношение концентрации Ti и Al,  $H_{\text{Ti}}$  и  $H_{\text{Al}}$  — амплитуды сигналов от Ti и Al соответственно,  $\sigma_{\text{Ti}}$  и  $\sigma_{\text{Al}}$  — сечения рассеяния на атомах Ti и Al соответственно,  $Z_{\text{Ti}}$  и  $Z_{\text{Al}}$  — атомные номера Ti и Al.

Пренебрегая различием торможения вдоль обратной траектории для частиц, рассеянных на атомах титана и алюминия, для двух элементов, равномерно распределенных внутри слоя (или пленки), выражение (1) можно заменить более точным отношением:

$$\frac{N_{\text{Ti}}}{N_{\text{Al}}} \cong \frac{H_{\text{Al}} \Delta E_{\text{Al}} \sigma_{\text{Ti}}}{H_{\text{Ti}} \Delta E_{\text{Ti}} \sigma_{\text{Al}}}. \quad (2)$$

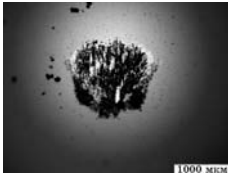
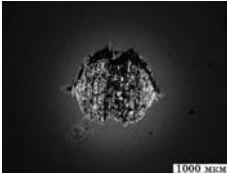
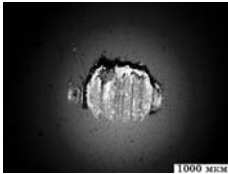
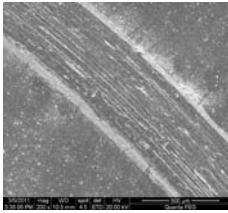
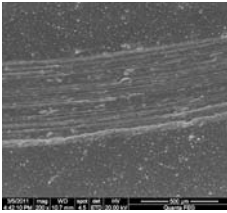
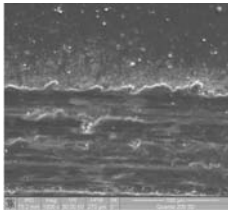
Вблизи поверхности и в самом покрытии также присутствуют азот и кислород (общая концентрация этих элементов 10 и 12 ат. %). Из энергетических спектров при этом видно, что наряду с TiAl, возможно формирование фаз TiN<sub>2</sub> и TiN — небольшая ступенька в районе кинематической границы N. Часть кислорода провзаимодействовала с алюминием, в результате чего наблюдается образование окисла Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В таблицах 4 и 5 приведены результаты трибологических испытаний, а на рис. 7 представлены двухмерные и трехмерные AFM (АСМ) изображения морфологии поверхности покрытия TiN, полученного вакуумно-дуговым методом.

**ТАБЛИЦА 4.** Результаты трибологических испытаний нанокompозитных покрытий.

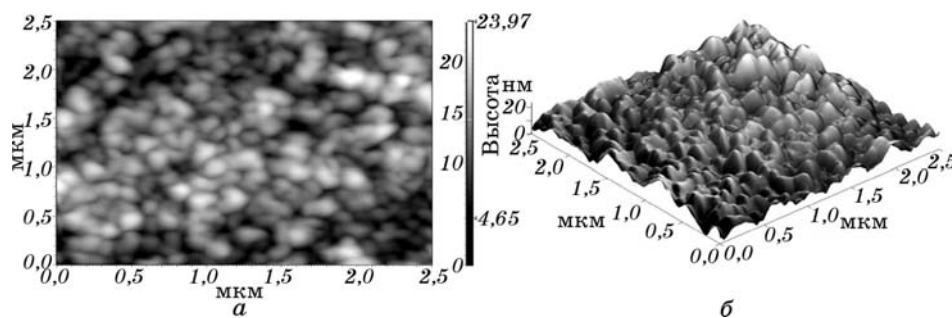
Покрытие	Температура испытания, °С	Фактор износа покрытия, мм <sup>3</sup> /нм	Фактор износа контртела, мм <sup>3</sup> /нм	$f_{\text{тр}}$
Ti-Zr-Si-N	30	$7,59 \cdot 10^{-5}$	$1,93 \cdot 10^{-5}$	0,80
	300	$2,22 \cdot 10^{-5}$	$3,14 \cdot 10^{-5}$	0,71
	500	$1,49 \cdot 10^{-5}$	$2,81 \cdot 10^{-5}$	0,58
Ti-Zr-Si-N (a) Ti = 22,73 Zr = 2,12 Si = 3,05	30	$7,559 \cdot 10^{-5}$	$3,214 \cdot 10^{-5}$	0,805
	300	$1,84 \cdot 10^{-5}$	$4,726 \cdot 10^{-5}$	0,836
	500	$1,47 \cdot 10^{-5}$	$3,047 \cdot 10^{-5}$	0,582
Ti-Zr-Si-N (б) Ti = 28,32 Zr = 2,67 Si = 3,64	30	$6,75 \cdot 10^{-5}$	$3,304 \cdot 10^{-5}$	0,793
	300	$3,62 \cdot 10^{-5}$	$3,83 \cdot 10^{-5}$	0,813
	500	$1,985 \cdot 10^{-5}$	$2,749 \cdot 10^{-5}$	0,585
Ti-Zr-Si-N (в) Ti = 27,46 Zr = 2,51 Si = 3,76	30	$7,697 \cdot 10^{-5}$	$3,279 \cdot 10^{-5}$	0,877
	300	$2,635 \cdot 10^{-5}$	$3,486 \cdot 10^{-5}$	0,825
	500	$1,955 \cdot 10^{-5}$	$2,749 \cdot 10^{-5}$	0,632

**ТАБЛИЦА 5.** Макроструктура поверхности нанокompозитных покрытий Ti-Zr-Si-N.

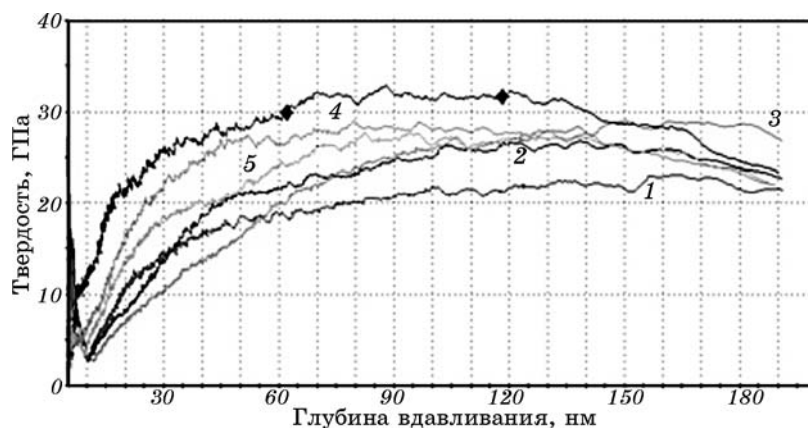
Параметры	$T = 30^{\circ}\text{C}$	$T = 300^{\circ}\text{C}$	$T = 500^{\circ}\text{C}$
Контртело			
Дорожки трения			

На рисунке 8 приведены зависимости нанотвердости от глубины вдавливания индентора для разных покрытий, нанесенных на образцы из стали. Из этих зависимостей можно увидеть то, что значения твердости для различных условий осаждения в пленках nc-TiN различаются. Для осаждения пленки в ВЧ-разряде (верхняя кривая) максимальное значение нанотвердости около 32 ГПа. Пленки, полученные вакуумно-дуговым осаждением без ВЧ-стимуляции, имеют максимальное значение нанотвердости 26 ГПа, (минимальное значение в этом случае составляет 22 ГПа) при глубине вдавливания и измерения для всех покрытий 120 нм. Точками на зависимости показаны места измерения.

При скоростях скольжения 10 см/с имеет место нормальное абразивно-окислительное изнашивание при трении. Структурно-



**Рис. 7.** Морфология поверхности покрытия TiN, полученного вакуумно-дуговым методом: двумерное (а) и трехмерное (б) изображения поверхности, полученные с помощью AFM.



**Рис. 8.** Зависимость твердости покрытий TiN, нанесенных на стальную подложку, от глубины вдавливания индентора.

фазовое состояние покрытий играет решающую роль при процессе изнашивания и зависит от температуры. При температуре испытаний 30°C происходит адгезионное взаимодействие покрытия с контртелом — наблюдается грубый рельеф поверхности покрытия.

При температуре испытаний 300°C для покрытий на основе Ti-Si-N и Zr-Ti-Si-N, износ покрытий уменьшается, а износ контртела увеличивается. В дальнейшем, с увеличением температуры до 500°C, происходит уменьшение износа покрытий Ti-Si-N и Zr-Ti-Si-N, т.е. повышается их износостойкость. Это приводит к изменению условий процессов происходящих в зоне контакта за счет изменения структуры поверхностных слоев.

Отличительной особенностью поведения системы (с ВЧ-стимуляцией) TiN/подложка из стали стало появление осцилляций функции  $\mu(h)$  (где  $\mu$  — коэффициент трения,  $h$  — глубина вдавливания индентора) после достижения нагрузки  $Lc_2 = 29$  Н. Это связано с образованием локальных сколов покрытия и выдавливанием материала подложки, что приводит к уменьшению глубины проникновения индентора, увеличению коэффициента трения и замедлению процесса дальнейшего истирания покрытия вплоть до полного или частичного удаления материала подложки со дна царапины. Для покрытия nc-TiN/подложка (осажденного без ВЧ-стимуляции) появление первых осцилляций наблюдается уже при  $Lc_2 = 17$  Н. Флуктуации сигнала акустической эмиссии при малых нагрузках не связаны с разрушением покрытия, а, по-видимому, являются следствием изменения формы, размера и количества пор (плотности по толщине покрытия). В области перехода покрытие/подложка осуществляется полностью упругий контакт вплоть до 23 Н, величина упругого восстановления составляет почти 100%, а исти-

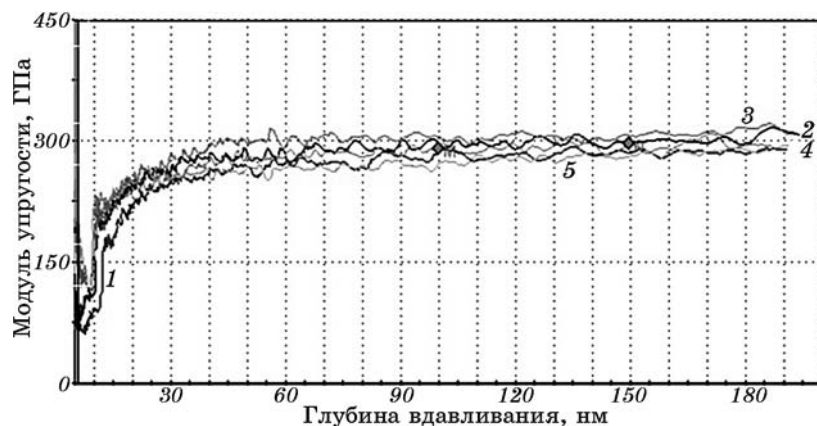


Рис. 9. Зависимость модуля упругости покрытий TiN, нанесенных на стальную подложку, от глубины вдавливания индентора.

вание почти полностью отсутствует.

На рисунке 9 приведены зависимости модуля упругости от глубины образцов с покрытиями nc-TiN.

Для двойных композитов типа Ti-N и Ti-C спектры рентгеновской дифракции показывают, что в этих покрытиях образуются фазы соответственно  $\delta$ -TiN и TiC. Однако при низком давлении реакционного газа, также были обнаружены небольшие дифракционные пики металла, например, пик Ti(110). Типичные дифракционные картины для композитов TiN и TiC показаны на рис. 10 и 11. Можно увидеть сильную преимущественную ориентацию (111), как это бывает для подобных плёнок, нанесённых данным методом [8–9].

Свойства нитрида титана, описанные в [2, 7, 9], позволяют лучше сориентироваться в данных условиях нанесения покрытий, когда

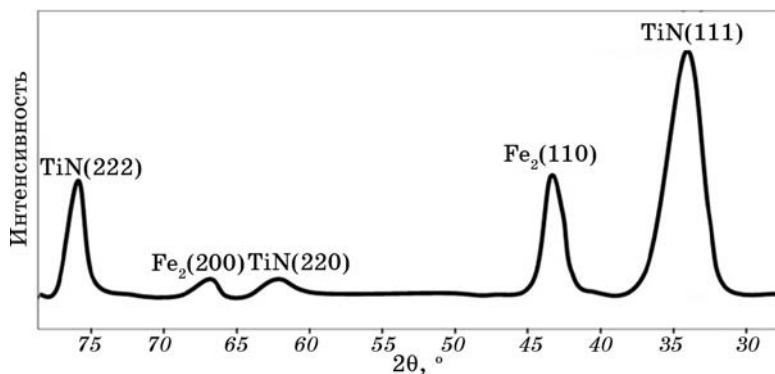


Рис. 10. Фрагменты рентгеновских дифрактограмм, полученные для образцов покрытия TiN.

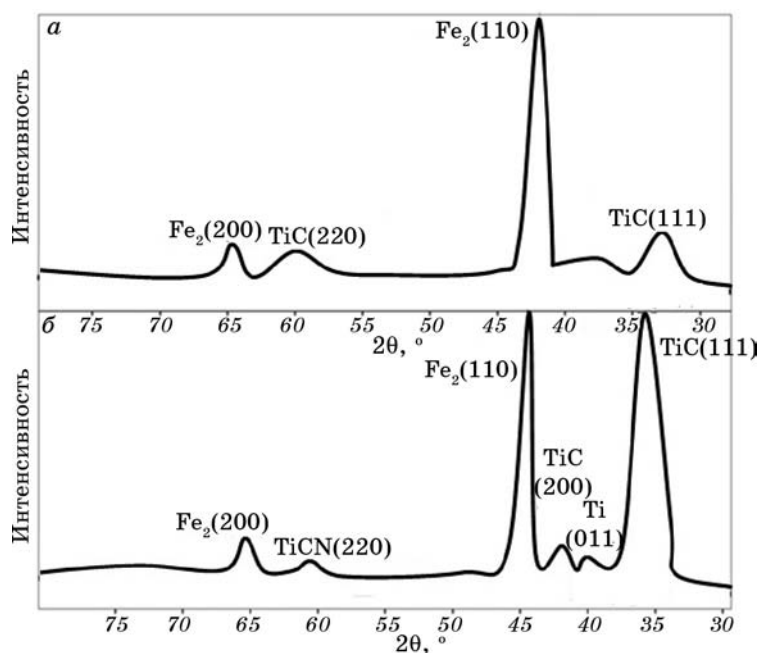


Рис. 11. Спектры рентгеновской дифракции покрытия TiC.

энергия напряжения превосходит поверхностную энергию.

В определенных условиях нанесения ( $p(N_2) < 10^{-2}$  Па,  $V_s < 20$  В) покрытие TiN не имеет преимущественной ориентации (обнаружены линии (111) и (200), имеющие одинаковые интенсивности пиков).

При изменении условий нанесения наблюдается изменение текстуры для покрытий TiC (рис. 11). Для некоторых параметров нанесения (реактивный газ —  $C_2H_2$ , давление газа —  $4 \cdot 10^{-2}$ – $6 \cdot 10^{-2}$  Па,  $V_s > 100$  В) на типичных картинах дифракции (рис. 11, а) имеются небольшие и широкие дифракционные пики, позволяющие предположить, что сформировался наноккомпозит. Анализ профиля кривой, описанный в [10], показал, что размер зерна составляет менее 10 нм. Следует отметить, что такие покрытия считаются сверхтвёрдыми, если их микротвёрдость превышает 40 ГПа, а в нашем случае максимальная твёрдость составляет 50 ГПа [11–12]. Можно предположить, что эти плёнки состоят из нанокристаллов TiC в матрице а-С:Н (amorphous hydrocarbon matrix).

Как и в случае с двойными соединениями, покрытия (Ti, Al)N и (Ti, Ni)N показывают текстуру с сильной (111) ориентацией. Две дифракционные картины для покрытий (Ti, Al)N с разными соотношениями Ti/Al, показаны на рис. 11. Интенсивность линии (111) (Ti, Al)N увеличивается с увеличением тока Ti-катода. Благодаря появлению дифракционных пиков элемента Al видно, что некото-



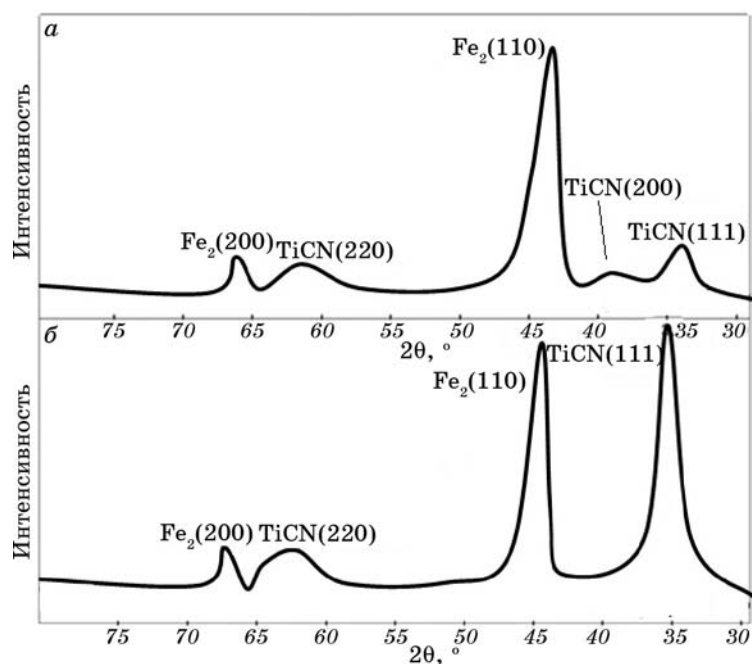


Рис. 12. Спектры рентгеновской дифракции покрытия  $\text{TiC}_{0,6}\text{N}_{0,4}$ .

рые атомы алюминия не вступили в реакцию с азотом (рис. 11).

Покрытие  $(\text{Ti}, \text{C})\text{N}$  получали с помощью  $\text{CH}_4$ , либо  $\text{C}_2\text{H}_2$  (рис. 12). В последнем случае, пики были ниже и шире, что характерно для наноструктурных плёнок. Такие покрытия называются сверхтвёрдыми [11]; их микротвёрдость возросла от 40 до 46 ГПа при увеличении в плёнке концентрации углерода от 0,5 до 0,8. При концентрации ниже 0,4 значения микротвёрдости уменьшались и достигали 25–31 ГПа.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, получены и исследованы нс-TiN покрытия, которые имеют твердость до 32,6 ГПа, модуль упругости 300 ГПа, не высокую шероховатость 4,2–12,8 нм, обладают достаточно высокой адгезией и, в зависимости от режима осаждения, имеют размер нанозерен (ОКР) 9 и 10,3 нм. Обнаружено, что в случае вакуумно-дугового осаждения с ВЧ-стимуляцией пленки нс-TiN имеют более мелкий размер зерна, по сравнению с покрытиями, полученными при помощи непрерывного режима вакуумно-дугового осаждения.

По спектрам XPS был восстановлен элементный состав покрытий и выявлены химические связи для поверхности покрытия TiN. Бы-

ло обнаружено, что квазистехиометрические соединения TiN были покрыты тонким слоем, состоящим из Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiNO. Анализ XRD показал, что двойные металлические покрытия TiN, NiN и TiC имели преимущественную (111) ориентацию. Для системы Ti(C, N), благодаря текстуре ее покрытия, наблюдалась очень высокая микротвёрдость (до 52 ГПа). Для тройных соединений (Ti, Al)N интенсивности и положения пиков зависели в основном от величины тока соответствующих катодов. Что касается покрытий Ti(C, N), то для них наблюдались различные дифракционные картины в зависимости от типа использованного для их получения реактивного газа CH<sub>4</sub> или C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>: сильную (111) ориентацию в первом случае и отсутствие преимущественной ориентации во втором. Для последних покрытий микротвёрдость составляла 42–46 ГПа.

Работа проводилась в рамках научно-исследовательского проекта № 011U001382. Авторы благодарят проф. А. Д. Погребняка за помощь в интерпретации результатов исследований.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Васильев, А. А. Лучанинов, Е. Н. Решетняк и др., *ВАНТ, Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*, № 2: 173 (2009).
2. А. Д. Погребняк, А. П. Шпак, Н. А. Азаренков, В. М. Береснев, *Успехи физ. наук*, **179**: 35 (2009).
3. А. Д. Погребняк, О. В. Соболев, В. М. Береснев и др., *Письма в ЖТФ*, **35**, вып. 19: 103 (2009).
4. А. Д. Погребняк, А. А. Дробышевская, М. М. Даниленок и др., *Изв. высших учебных заведений. Физика*, вып. 12: 61 (2010).
5. П. Л. Игнатенко, Д. Н. Терпий, Н. А. Кляхина, *ЖТФ*, **79**, № 7: 101 (2009).
6. J. Pelletier and A. Anders, *IEEE Transactions on Plasma Science*, **33**, No. 6: 1944 (2005).
7. A. D. Pogrebnyak and Y. N. Tyurin, *Phys. Usp.*, **48**, Iss. 5: 487 (2005).
8. A. D. Pogrebnyak, Sh. M. Ruzimov, D. L. Alontseva et al., *Vacuum*, **81**, Iss. 10: 1243 (2007).
9. А. Д. Погребняк, А. Г. Пономарев, А. П. Шпак и др. *Успехи физ. наук*, **182**, № 3: 287 (2012).
10. P. Misaelides, A. Hatzidimitriou, A.D. Pogrebnyak et al., *Surf. Coat. Technol.*, **180–181**: 290 (2004).
11. A. D. Pogrebnyak, A. G. Lebed, and Yu. F. Ivanov, *Vacuum*, **63**, Iss. 4: 483 (2001).
12. A. D. Pogrebnyak, A. P. Kobzev, B. P. Gritsenko et al., *J Appl. Phys.*, **87**, Iss. 5: 2142 (2000).
13. A. D. Pogrebnyak, O. G. Bakharev, N. A. Pogrebnyak et al., *Phys. Lett. A*, **265**, Iss. 3: 225 (2000).
14. A. D. Pogrebnyak, O. V. Sobol, V. M. Beresnev et al., *Nanostruct. Mater. Nanotechnology IV: Ceramic Engineering and Science Proceeding*, **31**, No. 7: 127 (2010).
15. A. D. Pogrebnyak, S. Bratushka, V. I. Boyko et al., *Nucl. Instrum. Methods*, **145**, Iss. 3: 373 (1998).