

# СЛОИСТЫЕ Ti-Cr-N-ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАЖДЕНИЯ

*Ю.В. Кунченко, В.В. Кунченко, И.М. Неклюдов, Г.Н. Картмазов, А.А. Андреев  
Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»  
г. Харьков, Украина; E-mail: kartmazov@kipt.kharkov.ua; тел. (057) 3-356-825*

Показана возможность формирования нанослойных  $TiN_x/CrN_x$ -покрытий методом вакуумно-дугового осаждения на плоскость конденсации, которая, вращаясь вокруг оси камеры установки типа «Булат», последовательно пересекает осаждаемые плазменные потоки, генерируемые тремя испарителями. На основе модели расчета скоростей осаждения (толщины) покрытий определены геометрические параметры, позволяющие формировать слоистые структуры в нанометровом диапазоне. Установлены закономерности изменений фазово-структурных характеристик, сжимающих макронапряжений ( $\sigma$ ), микротвердости ( $H_V$ ) получаемых покрытий от давления азота ( $P_N = 0.001 \dots 1.0$  Па), ускоряющего потенциала подложки ( $U = -100 \dots -300$  В) и зависящей от него температуры конденсации ( $T_K = 330 \dots 750$  °С) при напряженности фокусирующего магнитного поля ( $H_\Phi = 0; 35$  и  $100$  Э), определяющих соответствующие значения плотности ионного тока ( $j \approx 5; 8 \dots 10$  и  $\geq 15$  мА/см<sup>2</sup>). Установлен немонотонный характер зависимости  $H_V$  от температуры конденсации и отжига в вакууме с максимумом значений  $\sim 35 \dots 37$  ГПа в области  $450 \dots 500$  °С.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение закономерностей формирования нанослойных TiN/CrN-покрытий, получаемых методом вакуумно-дугового осаждения (в.д.о.), представляет как практический, так и научный интерес. Связано это с перспективой расширения областей применения таких покрытий, обладающих преимуществами по сравнению с монофазными TiN и CrN, и с углублением понимания мало изученных процессов формирования нанослойных структур на основе взаимно растворимых систем типа TiN-CrN в условиях осаждения высокоионизированных, возбужденных компонентов потоков вакуумно-дуговой плазмы. Такие покрытия получают различными модификациями физических методов осаждения (PVD), их комбинаций [1-7, 9-14, 16]. Монослойные монофазные (TiCr)N покрытия с ГЦК кристаллической решеткой получают испарением, распылением сплавов Ti с заданным соотношением Ti : Cr [9, 11], либо одновременным осаждением (смешиванием) Ti- и Cr- потоков [11, 12, 15]. Слоистые структуры получают последовательным осаждением заданной толщины слоев TiN и CrN [3, 5-7, 9-14].

Установлены общие закономерности в изменении свойств покрытий в зависимости от параметров и условий их осаждения главным образом для модификаций PVD-методов, характеризующихся низкими уровнями возбуждения, ионизации компонентов осаждаемых потоков (реактивное испарение, магнетронное распыление и т.п.).

Использованием вакуумно-дуговых источников, (и в качестве дополнительных) в составе комбинированных методов достигается повышение этих уровней и, как следствие, эффективности процессов плазмохимического и физического взаимодействия, в том числе с материалом подложки, улучшение адгезионных и когезионных свойств покрытий [10, 14]. При этом наблюдаемые далеко не полностью изученные различия свойств получаемых покрытий [10,

11] в значительной мере связаны с вакуумно-дуговыми источниками как в составе комбинированных, так и в качестве основы метода в.д.о., обеспечивающих максимальный уровень возбуждения, ионизации компонентов осаждаемых потоков.

Настоящая работа посвящена изучению возможности получения нанослойных TiN/CrN-покрытий методом вакуумно-дугового осаждения на поверхность конденсации, вращающуюся вокруг оси камеры стандартной установки типа «Булат» и последовательно пересекающую потоки, генерируемые вакуумно-дуговыми испарителями; изучению зависимостей фазово-структурных характеристик, макронапряжений ( $\sigma$ ), микротвердости ( $H_V$ ) получаемых покрытий от давления азота ( $P_N$ ), ускоряющего потенциала ( $U$ ), напряженности фокусирующего магнитного поля ( $H_\Phi$ ), температуры конденсации ( $T_K$ ) и отжига ( $T_O$ ) в вакууме.

## 2. МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ, УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для получения покрытий использованы установки типа «Булат», оснащенные тремя вакуумно-дуговыми источниками (испарителями), работающими в режимах с автостабилизацией катодных пятен (КП) и напряженностью фокусирующего магнитного поля  $H_\Phi = 0$ , а также с магнитной стабилизацией ( $H_{CT}$ ) КП как в режимах с оптимальными условиями их горения ( $H_{CT} = 200$  Э и  $H_\Phi = 35$  Э [18]), так и с высокой степенью фокусировки ( $H_\Phi = 100$  Э).

Конструкция установок типа «Булат» предусматривает размещение упрочняемых изделий на поверхности вращения (подложкодержатель) различного радиуса ( $r$ ), а следовательно, и расстояния до испарителей (рис. 1). Оно может быть изменено в пределах геометрических размеров камеры ( $R$ ).

При этом в процессе вращения поверхность изделия проходит поочередно зоны под действующими

ми испарителями (И1, И2, И3). В зависимости от расстояния до испарителя, скорости вращения ( $\omega$ ), количества работающих испарителей, материала катода испарителей на поверхности изделия будут осаждаться соответствующие слои.

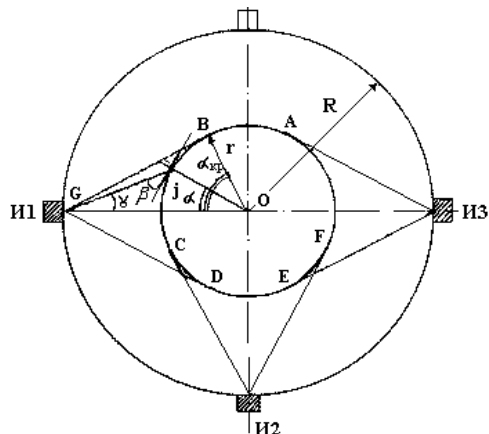


Рис. 1. Схема осаждения многослойных вакуумно-дуговых покрытий. И1, И3 – испарители Ti, И2 – Cr

В случае конденсации вещества на вращающуюся единичную поверхность, расположенную от оси камеры на расстоянии  $r$ , при одновременно работающих трех испарителях, находящихся на окружности радиуса  $r$ , существуют: теньевая область пространства, в которой не происходит конденсация прямого потока вещества (рис. 1, АВ); области, в которых происходит конденсация вещества, испаряемого только одним испарителем (BC, DE, FA), а также области, где перекрываются с разной степенью (в зависимости от соотношения  $r/R$  и  $\alpha$  - угла поворота подложкодержателя) потоки от двух испарителей (CD, EF). При  $r/R \approx 0,71$  области CD и EF не реализуются.

В зависимости от величины радиуса окружности подложкодержателя  $r$  при данном  $R$  угловая величина перечисленных областей, а также скорость конденсации в произвольной точке ( $j$ ) будут изменяться в зависимости от угла поворота подложкодержателя ( $\alpha$ ), угла вылета частиц испаряемого вещества ( $\gamma$ ), угла падения потока частиц на выбранную площадку ( $\beta$ ).

Для определения скорости конденсации (подробно в [19]) в произвольной точке ( $j$ ) рассматривается упрощенный случай конденсации из одного испарителя на неподвижную подложку, расположенную в центре окружности ( $o$ ). При скорости конденсации  $V_0$  при нормальном падении потока на площадку скорость конденсации в точке  $j$  будет определяться выражением:

$$V_j = V_0 \frac{\cos \gamma \cdot \cos \beta \cdot R^2}{(Gj)^2} \quad (1)$$

Из треугольника  $GjO$  определяются соответствующие значения углов  $\gamma$ ,  $\beta$  и  $Gj$ ; после подстановки в (1) уравнение преобразуется к виду:

$$V_j = V_0 \frac{R^2(R \cdot \cos \alpha - r)(R - r \cdot \cos \alpha)}{(R^2 + r^2 - 2R \cdot r \cdot \cos \alpha)^2}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  – текущие значения угла поворота подложкодержателя.

Разделив числитель и знаменатель выражения (2) на  $R^4$  и обозначив  $r/R$  через  $r'$ , получим:

$$V_j = V_0 \frac{(\cos \alpha - r')(1 - r' \cdot \cos \alpha)}{[1 + (r')^2 - 2r' \cdot \cos \alpha]^2} \quad (3)$$

Толщина конденсированного слоя будет равна:

$$h_i = V_0 \int_{-\alpha \epsilon \delta}^{\alpha \epsilon \delta} \frac{(\cos \alpha - r')(1 - r' \cdot \cos \alpha) d\alpha}{[1 + (r')^2 - 2r' \cdot \cos \alpha]^2} \quad (4)$$

Пределы интегрирования определяются из выражения:

$$|\alpha_{кр.}| = \arccos(r/R) = \arccos(r') \quad (5)$$

Из рис. 1 определяются значения начальных границ областей BC, DE, FA, CD, EF, AB, и, таким образом, находится толщина слоев, получаемых за один полный оборот подложкодержателя.

Обозначив подынтегральное выражение через  $f(\alpha, r')$ , можно определить толщину слоев, получаемых за один оборот подложкодержателя, в случае работы трех испарителей:

$$h_{\Sigma} = V_1 \int_{-\alpha \epsilon \delta}^{\alpha \epsilon \delta} f(\alpha, r') d\alpha + (V_1 + V_2) \times \int_{\pi/2 - \alpha \epsilon \delta}^{\alpha \epsilon \delta} f(\alpha, r') d\alpha + V_2 \int_{-\alpha \epsilon \delta - \pi/2}^{\pi/2 - \alpha \epsilon \delta} f(\alpha, r') d\alpha + (V_2 + V_3) \times \int_{\alpha \epsilon \delta - \pi/2}^{\alpha \epsilon \delta} f(\alpha, r') d\alpha + V_3 \int_{-\pi/2 + \alpha \epsilon \delta}^{\alpha \epsilon \delta} f(\alpha, r') d\alpha \quad (6)$$

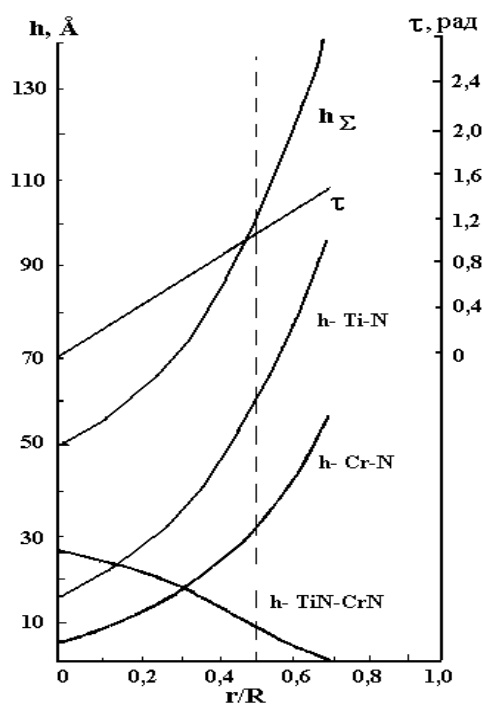


Рис. 2. Зависимость расчетных значений толщины  $h_z$  и «мертвой» зоны  $\tau$  от параметра  $r/R$  за один оборот подложкодержателя

На рис. 2 приведен пример расчета зависимости от расстояния ( $L$ ) катод-подложка или ( $r/R$ ) мертвого пространства ( $\tau$ ) в рад между 1 и 2 испарителем, распределения толщин слоев конденсата, получаемых за один оборот (при скорости вращения подложкодержателя  $\omega \approx 9$  об/мин) при работе трех испарителей. Причем 1 и 3 – материал катода – титан; 2 – хром. В качестве значений  $V_0$  взяты скорости конденсации (получения нитридов титана и хрома), равные для титана  $V_{Ti} = 1.62$  нм/с,  $V_{Cr} = 0.75$  нм/с при  $R = 600$  мм ( $r = 0$ ).  $V_1$  и  $V_3$  – скорость конденсации TiN на неподвижную плоскость, расположенную на оси вращения,  $V_2$  – соответственно для CrN.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что на установках типа «Булат» можно в широких пределах изменять соотношение толщин слоев в покрытии в результате изменения параметров  $r/R$  и  $V_{0i}$  и, таким образом, «конструировать» необходимые слоистые структуры. В частности, в рассмотренном случае для условий эксперимента, близких к реализуемым на установках «Булат» при  $r/R = 0,5$  и принятых скоростях конденсации, формируется слоистая структура, схема которой приведена на рис. 3.

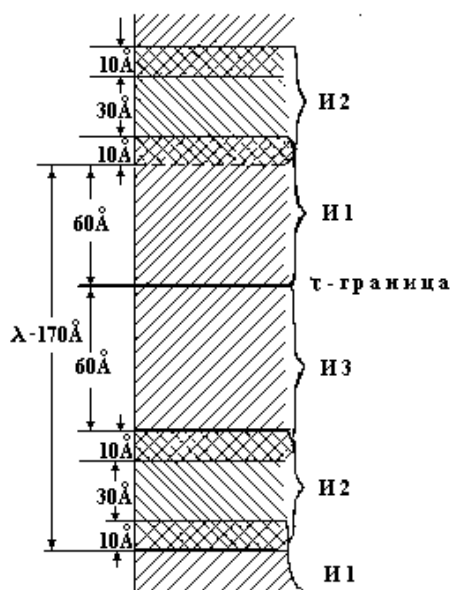


Рис. 3. Схема структуры получаемого при  $r/R = 0,5$  (см. рис. 2) Ti – Cr – N-покрытия

Из этой схемы и рис. 2 следует, что получаемые в таких условиях конденсаты представляют собой структуры с чередованием различных по составу слоев на основе титана и хрома, а также их смеси. При этом наблюдается особенность в получаемых структурах, обусловленная существующей конструкцией установки: геометрическое расположение 1 и 3 испарителей, угловое расстояние между которыми составляет величину  $\pi$ . Это обуславлива-

ет существование «мертвого» пространства при конденсации, что эквивалентно паузе в процессе конденсации на выбранную поверхность. Роль этой паузы при конденсации из источников 1 и 3 одинакового металла (например, титан) или тем более разнородных металлов сводится к формированию границы раздела между соответствующими слоями (см. рис. 3,  $\tau$  – граница). Величина этой паузы определяется отношением  $r/R$  и скоростью вращения подложкодержателя.

В качестве материалов катодов использованы: титан ВТ 1-0; малолегированный сплав хрома ВХ1 - 17 (добавки: V - 1.5 вес.%, Y - 0.32 вес.%); активного газа – азот (99.95 %). Покрытия наносились на поверхность образцов 20x20x2 мм из стали Х18Н10Т, подготовленную стандартными методами шлифования, полирования. Последующая очистка в вакууме 0,0001 Па осуществлялась бомбардировкой ионами титана, ускоренными потенциалом подложки  $U = -1.1$  кВ при токе дуги  $I = 100$  А, в течение 3...5 мин. при температуре  $T = 400...450$  °С. Образцы размещались на подложкодержателе с радиусом вращения  $r = 300$  мм вокруг оси камеры  $R = 600$  мм. В процессе нанесения покрытий плоскость конденсации, вращаясь со скоростью 9 об/мин вокруг оси камеры, поочередно пересекает потоки плазмы, генерируемые 2 титановыми и 1 хромовым источниками (см. рис. 1).

Содержание Ti и Cr в покрытиях определялось при помощи микронзондового анализатора «Сомбах» и рентгеноспектрального анализатора «Спрут»

Фазовый состав, макронапряжения ( $\sigma$ ) определены рентгендифрактометрическими методами (ДРОН-3,0) с использованием  $\lambda$ -Cu-K $_{\alpha}$ -излучения и  $\sin^2 \psi$ -метода. Морфология поверхности покрытий изучена при помощи электронного микроскопа «Stereoscan-S», микроструктура поперечного сечения покрытий – ЭМВ100-Л (метод двухступенчатых реплик). Микротвердость ( $H_V$ ) измерена на ПМТ-3 с нагрузкой 0,05 и 0,1 Н. Значения  $H_V$  усреднялись по 10 измерениям. Температура образцов в процессе конденсации ( $T_K$ ) контролировалась пирометром «Гефест», а при отжиге в вакууме ( $T_0$ ) – хромель-алюмелевой термопарой.

Изучено влияние на свойства покрытий давления азота ( $P_N$ ), ускоряющего потенциала ( $U$ ), напряженности фокусирующего магнитного поля ( $H_{\Phi}$ ), температуры подложки при конденсации ( $T_K$ ) и при отжиге в вакууме ( $T_0$ ).

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ, ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 показаны условия и параметры осаждения TiN/CrN-покрытий в экспериментах (I-IV), проведенных с целью изучения влияния на их структурно-фазовые характеристики, макронапряжения ( $\sigma$ ) и микротвердость ( $H_V$ ) давления азота ( $P_N$ ), ускоряющего потенциала ( $U$ ) и температуры конденсации ( $T_K$ ) при различных  $H_{\Phi}$ , а также отжига в вакууме ( $T_0$ ).

Параметры осаждения выбраны на основе модели расчета скоростей (толщины) покрытий (см. рис. 2, 3), дающих возможность формировать слоистую структуру с толщиной ламелей ~ 20 нм и соот-

ношением толщины слоев на основе TiN и CrN – 2 : 1, что по данным [5, 7] обеспечивает максимально высокие физико-механические и служебные характеристики получаемых покрытий.

Таблица 1

Параметры и условия экспериментов

Параметр	Значения параметров			
	I	II	III	IV
$H_{\text{ф}}, \text{Э}$	35	0	35	100
$J, \text{мА/см}^2$	8...10	4...5	8÷10	≥15
$U, \text{В}$	-200	-100...-300	-100...-300	-100...-300
$T_{\text{к}}, \text{°С}$	450...500	330...450	500...650	650...750
$P_{\text{N}}, \text{Па}$	$10^{-3} \dots 1,0$	$10^{-1} \dots 1,0$	$10^{-1} \dots 1,0$	$10^{-1} \dots 1,0$
$T_0, \text{°С}$	-	400, 500, 600, 700, 800	-	-

Время осаждения 90 мин.;  $\omega = 9$  об/мин;  $2 I_{\text{Ti}} = 100 \text{ А}$ ;  $I_{\text{Cr}} = 80 \text{ А}$ ;  $r/R = 0.5$ .  
 Время отжига в вакууме  $P = 10^{-3} \text{ Па}$  по 0.5 ч при каждой  $T_0$ . Скорость осаждения:  $V_{\text{TiN}} \approx 10 \text{ мкм/ч}$ ,  $V_{\text{Cr}} \approx 8 \text{ мкм/ч}$

### 3.1. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ АЗОТА

#### 3.1.1. ФАЗОВЫЙ СОСТАВ

В табл. 2 приведен фазовый состав и тип текстуры составляющих покрытия фаз в зависимости от давления азота при конденсации (см. таб. 1, I).

Таблица 2

#### Зависимость фазового состава

#### Ti – Cr – N-покрытий от давления азота $P_{\text{N}}$

Давление $P_{\text{N}}, \text{Па}$	Фаза (hkl)	Текстура, фаза
0,0007	TiCr <sub>2</sub> Ti	-
0,002	TiCr <sub>2</sub> ; Ti <sub>2</sub> N; TiN <sub>x&lt;1</sub> ; Cr <sub>2</sub> N (?)	(111) TiN <sub>x&lt;1</sub>
0,0067	Ti <sub>x</sub> Cr <sub>1-x</sub> N (111)(200), (311)(420)	(111) Ti <sub>x</sub> Cr <sub>1-x</sub> N
	TiCr <sub>2</sub> (004) (CrTi) <sub>2</sub> N (200); Ti (100)	(200) (CrTi) <sub>2</sub> N
0,41	Ti <sub>x</sub> Cr <sub>1-x</sub> N (111)(200), (311)(420)	(200) Ti <sub>x</sub> Cr <sub>1-x</sub> N
	(CrTi) <sub>2</sub> N (200); CrN (?)	(200) (CrTi) <sub>2</sub> N
	TiCr <sub>2</sub> , (200); (400)	(200) TiCr <sub>2</sub>
0,8	Ti <sub>x</sub> Cr <sub>1-x</sub> N, гало, $d(\text{hkl}) = 0.522 \text{ нм}$	(200) Ti <sub>x</sub> Cr <sub>1-x</sub> N
	(111)(200); (222); (311); (420)	

Покрытия, полученные при  $P_{\text{N}} < 0,002 \text{ Па}$ , состоят в основном из TiCr<sub>2</sub> Ti и Cr. При напуске азота наряду с TiCr<sub>2</sub>, образуются нитриды Ti<sub>2</sub>N, TiN<sub>x<1</sub>. В плоскости конденсации преимущественно ориентированы (111) плоскости TiN<sub>x</sub>. Наблюдаются следы Cr<sub>2</sub>N. С увеличением давления ( $P_{\text{N}} \geq 0,4 \text{ Па}$ ) возрастает относительное содержание TiN<sub>x</sub> с текстурой (200) и в меньшей степени – нитридов хрома (рис. 4).

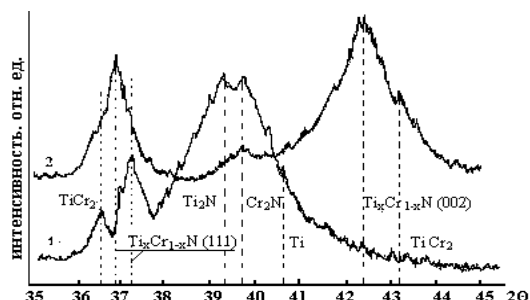


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм Ti – Cr – N-покрытий, полученных при  $P_{\text{N}} = 0,0067 \text{ Па}$  (1) и  $0,4 \text{ Па}$  (2)

Перераспределение соотношения содержания фаз в покрытиях с повышением  $P_{\text{N}}$  является результатом преимущественного синтеза нитридов титана по сравнению с нитридами хрома вследствие более высокого сродства титана с азотом, чем Cr. Свободная энергия образования TiN почти в два раза выше, чем CrN [15], а константа скорости реакции синтеза – в 1.5 раза. При давлениях  $P_{\text{N}} \geq 0.6 \text{ Па}$  формируется преимущественно Ti<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>N-фаза с ГЦК-решеткой и текстурой (200). Характерной особенностью дифрактограмм является наличие диффузного гало под малыми углами отражения, не идентифицированных отражений. Размытие дифракционных максимумов составляющих покрытие фаз, их относительно малые интенсивности являются следствием наноструктурного состояния, высокого уровня микроскажений и переменного состава соединений Ti<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>N и β-(CrTi)<sub>2</sub>N, обусловленного их взаимным растворением [10, 12, 17]. Об этом свидетельствует образование твердых растворов путем замещения атомов титана атомами хрома, сопровождающееся уменьшением параметра ГЦК-решетки TiN в тем большей степени, чем выше  $P_{\text{N}}$  при конденсации (рис. 5), и замещения атомов Cr атомами Ti в решетке β-Cr<sub>2</sub>N, приводящее к увеличению параметра  $a$  от 0.444 до 0.452 нм соединения β-(CrTi)<sub>2</sub>N.

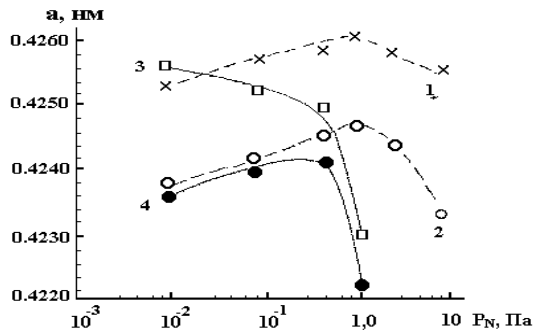


Рис. 5. Зависимости от  $P_N$  параметров ГЦК-решетки  $TiN_x$  – ( $a_0$ ) – 1, ( $a_0$ ) – 2 и  $Ti_xCr_{1-x}N$  – ( $a_0$ ) – 3, ( $a_0$ ) – 4

Аналогичные результаты приведены в [11]. Изменение типа текстуры (111) TiN на (200)  $Ti_xCr_{1-x}N$  с повышением  $P_N$  может быть связано с размерным фактором образующейся нанослойной ламельной структуры с чередующимися  $Ti_xCr_{1-x}N$  и  $\beta$ -(CrTi)<sub>2</sub>N-слоями и с изменением механизма релаксации сжимающих макронапряжений  $\sigma$ , возникающих в процессе зарождения и роста слоев в условиях замещения части атомов Ti атомами Cr в ГЦК-решетке TiN [8, 15].

### 3.1.2. МИКРОТВЕРДОСТЬ

Из рис. 6 следует, что характер зависимости  $H_V$  от  $P_N$  покрытий Ti – Cr – N (рис. 6, кр.2) отличается от соответствующих зависимостей для покрытий на основе Ti – N и Cr – N (см. рис. 6, кр.1 и 3), осаждаемых в сравнимых условиях.

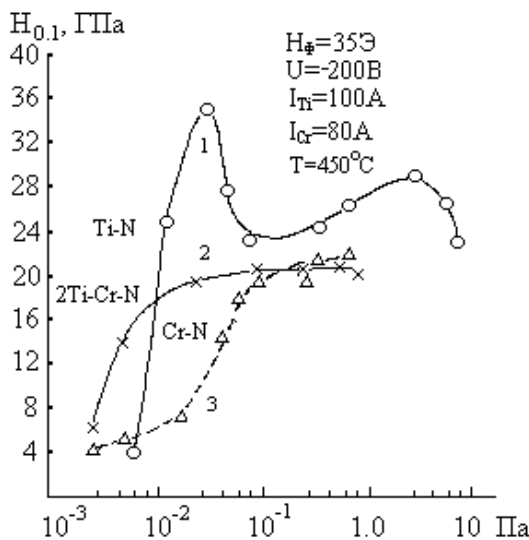


Рис. 6. Зависимости от  $P_N$  микротвердости покрытий Ti – N, Cr – N и Ti – Cr – N

Конденсация Ti в интервале давлений  $P_N = 0.02 \dots 0.2$  Па приводит к образованию гетерофазных покрытий, состоящих из  $Ti_2N$  и достехиометрической  $TiN_{x < 1}$  нанокристаллических (~ 20 нм) фаз с высоким уровнем искажений, что обуславливает значения  $H_V = 36$  ГПа, существенно превышающие величины, соответствующие правилу смешения. Дальнейшее увеличение  $P_N$  до ~ 1 Па способ-

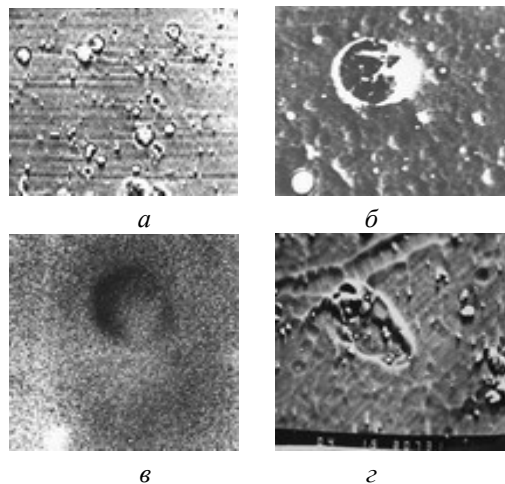
ствует формированию монофазного (исключая капли), практически стехиометрического состава TiN покрытия с текстурой (111), снижению уровня микроискажений и  $H_V$  до 24 ГПа (см. рис. 6, кр. 1), увеличению размера кристаллитов до 40 нм (см. также [20]).

Повышение микротвердости Cr-N-покрытий до ~ 20 ГПа (см. рис. 6, кр. 3) обусловлено увеличением количества образующейся  $\beta$ -Cr<sub>2</sub>N-фазы достехиометрического состава с текстурой (200) и появлением ГЦК-фазы CrN при  $P \sim 0,2$  Па с преимущественной ориентацией (111) в плоскости конденсации (см. также [4]).

Для покрытий Ti-Cr – N с увеличением  $P_N$  от 0,001 до 0,1 Па при содержании Cr в покрытиях 12 ат. % наблюдается более резкое повышение значений  $H_V$  по сравнению с Cr – N-покрытиями (см. рис. 6, кр. 2 и 3), которые при  $P_N \approx 0,1$  Па монотонно выходят на уровень 22 ГПа. При этом, несмотря на гетерофазный состав получаемых в области малых давлений  $P_N \leq 0.1$  Па ( $\beta$  – Cr<sub>2</sub>N; Ti<sub>2</sub>N; Ti<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>N) нанослойных покрытий, их микротвердость оказывается значительно ниже, чем покрытий Ti – N не только в области малых  $P_N$ , но и по сравнению с монофазными, получаемыми при  $P \approx 0,1$  Па (см. рис. 6, кр. 1, 2). Одной из основных причин снижения  $H_V$  Ti-Cr-N-покрытий по сравнению с Ti-N является образование твердых растворов  $Ti_xCr_{1-x}N$  (см. рис. 5). При этом замещение части атомов Ti в решетке TiN атомами Cr приводит к перераспределению ионно-ковалентно-металлических связей, которые присущи нитридам переходных металлов, обуславливая их ослабление в соответствии с закономерностью, наблюдаемой при переходе от нитридов IV группы к нитридам VI группы периодической системы элементов [22].

### 3.2. МОРФОЛОГИЯ, МИКРОСТРУКТУРА

Морфология поверхности покрытий, получаемых в условиях вращения плоскости конденсации относительно источников плазменных потоков, аналогична получаемым в стационарных условиях осаждения (рис. 7,а).



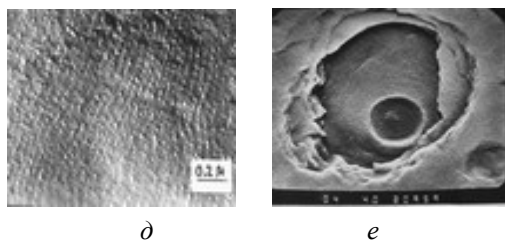


Рис. 7. Общий вид поверхности Ti–Cr–N-покрытий (а); характер распределения Ti и Cr (б) в том числе в характеристическом излучении Cr (в); ячеистая структура поверхности  $Ti_xCr_{1-x}N$ -покрытия (г); нанослойная структура (поперечное сечение) – (д); очаг эрозионного разрушения  $Ti_xCr_{1-x}N/\beta-(CrTi)_2N$ -покрытия (е)

Характеризуется она наличием капель испаряемых металлов (Ti, Cr) как слабо закрепленных на поверхности, так и замурованных в объеме покрытия (см. рис. 7,б,в). Распределение их по размерам, по поверхности - не однородно и определяется природой испаряемого материала, условиями осаждения [23]. При увеличении энергии ионов осаждаемых потоков, определяемой ускоряющим потенциалом подложки, количество капель уменьшается, формируется ячеистая структура, которая выявляется вследствие ионного травления в процессе конденсации (см. рис. 7,г). Размер ячеек уменьшается с увеличением давления азота при конденсации, находясь в пределах от долей до единиц микрометров [22].

Покрытия, получаемые в области давлений  $P_N = 0.1$  Па, обладают нанослойной структурой  $Ti_xCr_{1-x}N/\beta-(CrTi)_2N$  (см. рис. 7,д). Периодичность слоев (ламелей) 20 нм практически совпадает с расчетными значениями (~ 17 нм, см. рис. 2, 3). Слоистый характер структуры таких покрытий проявляется, в частности, в результате эрозионных испытаний, аналогичных описанным в [24], в условиях воздействия воздушно-пылевого потока. Очагами разрушения, как правило, являются инородные включения, капли (см. рис. 7,е).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в процессе конденсации Ti и Cr изменение давлений  $P_N$  в интервале  $\approx 0,001 \dots 1,0$  Па при прочих параметрах, обеспечивающих синтез TiN стехиометрического состава в области давлений 0,1... 1,0 Па, приводит к формированию нанослойных покрытий, фазовый состав которых характеризуется твердыми растворами на основе образующихся взаимно растворимых фаз  $Ti_xCr_{1-x}N/\beta-(CrTi)_2N$ . Микротвердость таких покрытий не превышает 22 ГПа при среднем содержании Cr ~ 12... 14 ат. %.

### 3.3. ВЛИЯНИЕ УСКОРЯЮЩЕГО ПОТЕНЦИАЛА

На рис. 8 приведены зависимости от U параметров ГЦК кристаллической решетки  $Ti_xCr_{1-x}N$ -покрытий, полученных при  $P_N = 0,27$  Па на установках «Булат - 3» и «Булат - 6» в режимах, отличающихся

напряженностью фокусирующих магнитных полей ( $H_\Phi$ ).

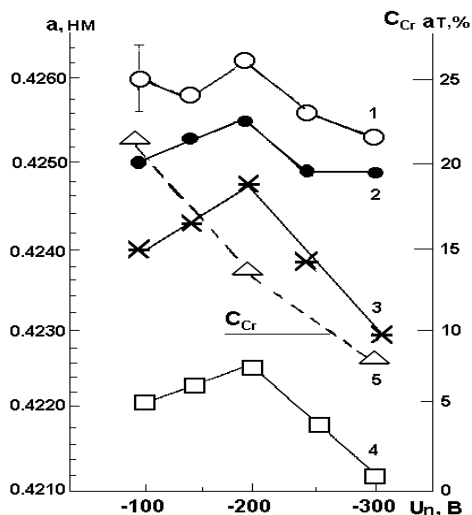


Рис. 8. Зависимости от U параметра ГЦК-решетки  $Ti_xCr_{1-x}N$ -покрытий, полученных при  $H_\Phi = 0$  (кр. 1),  $H_\Phi = 35$  Э (кр. 2),  $H_\Phi = 100$  Э (кр. 3) и  $H_\Phi = 0$  – после отжига при  $800^\circ C$  кр. (4),  $C_{Cr}$  – содержание хрома, ат. % (кр. 5)

Немонотонный характер этих зависимостей одинаков для рассматриваемых режимов осаждения ( $H_\Phi = 0$ ; 35 и 100 Э), (см. рис. 8, кр. 1 – 3 соответственно). Наблюдается тенденция к снижению значений параметра решетки с увеличением  $H_\Phi$ . Для покрытий ( $H_\Phi = 0$ ), отожженных в вакууме до  $800^\circ C$  (см. рис. 8, кр. 4) характер зависимости сохраняется. При этом абсолютные значения параметров решетки во всем диапазоне величин U оказываются меньше, чем для TiN, получаемых в аналогичных условиях, что свидетельствует об образовании твердых растворов замещения атомами Ti атомами Cr в ГЦК решетке-TiN. Общее содержание Cr в покрытиях с увеличением U от -100 до -300 В уменьшается от 21.3 до 7.2 ат. % (см. рис. 8, кр. 5).

Зависимости от U сжимающих макронапряжений ( $\sigma$ ) для покрытий, осаждаемых при  $H_\Phi = 0$  и 35 Э, также имеют немонотонный характер с минимальными значениями при  $U = -200$  В (рис. 9, кр. 1, 2).

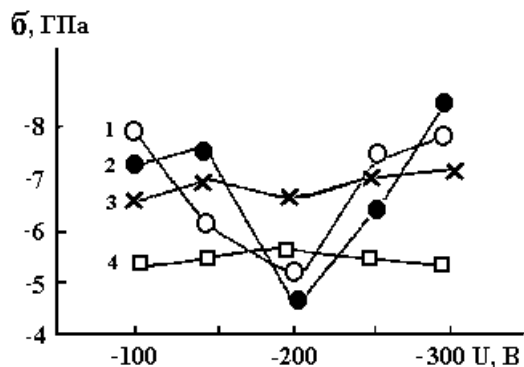


Рис. 9. Зависимости сжимающих макронапряжений ( $\sigma$ ) от U при конденсации (описание кр. 1 – 4 см. на рис. 8)

Для осаждаемых при  $H_{\Phi} = 100$  Э наблюдается слабая тенденция к возрастанию значений  $\sigma$  от -6,5 до -7,0 ГПа (см. рис. 6, кр. 3). Аналогичный характер зависимости присущ покрытиям, полученным при  $H_{\Phi} = 35$  Э и отожженным в вакууме до 800 °С (рис. 9, кр. 4). Однако при этом средние значения  $\sigma$  в рассматриваемом интервале  $U$  оказываются ниже ( $\sigma = -5,5$  ГПа) и соответствуют минимальным значениям  $\sigma$  покрытий, получаемых при  $H_{\Phi} = 0$  и  $U = -200$  В.

На рис. 10, кр. 1 показаны зависимости микротвердости покрытий, полученных на установке «Булат-3» при  $H_{\Phi} = 0$ , а также на «Булат-6» - в условиях оптимальных параметров работы испарителей с магнитной стабилизацией КП ( $H_{CT} = 200$  Э) и  $H_{\Phi} = 35$  Э - «стандартный» режим (см. рис. 10, кр. 3), и с высокой степенью фокусировки плазменных потоков при  $H_{\Phi} = 100$  Э (см. рис. 10 кр. 2).

Осаждение покрытий проведено в интервале давлений азота  $P_N = 0,3...0,8$  Па. При отсутствии фокусировки потоков  $H_{\Phi} = 0$  с увеличением  $U$  от -100 до -300 В и соответствующим повышением  $T_K$  от 330 до 450 °С возрастают значения  $H_V$  до 31 ГПа (см. рис. 10, кр.1), микроискажений (см. рис. 10, кр. 4), снижается степень совершенства текстуры (200) соединения  $Ti_xCr_{1-x}N$  (см. рис. 10, кр. 5). Получаемые в таких условиях  $TiN$ -покрытия обладают (111) текстурой, степень совершенства которой достигает максимума при  $U = -200$  В (см. рис. 10, кр. 6).

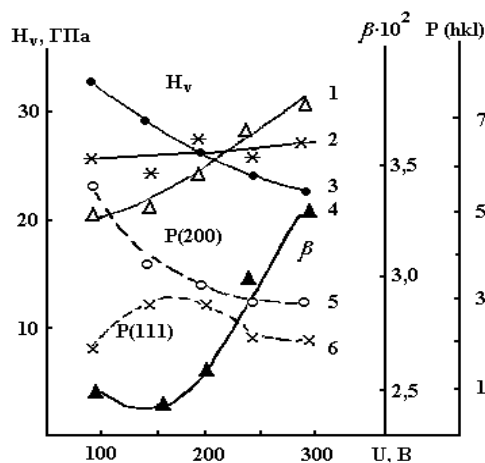


Рис. 10. Зависимости от  $U$  при конденсации микротвердости ( $H_V$ ) полуширины дифракционного максимума  $\beta$  (311)  $Ti_xCr_{1-x}N$ -фазы и плотности полюсов  $P(200)$   $Ti_xCr_{1-x}N$  и  $P(111)$   $TiN_x$ -покрытий, получаемых при  $H_{\Phi} = 0$  (кр. 1, 4-6),  $H_{\Phi} = 35$  Э (кр. 3),  $H_{\Phi} = 100$  Э (кр. 2)

Для покрытий, получаемых в оптимальных режимах работы испарителей с повышением  $U$  от -100 до -300 В и  $T_K$  от 500 до 650 °С микротвердость снижается от ~35 до ~25 ГПа (см. рис. 10, кр. 3). Также снижаются уровень микроис-

кажений и степень совершенства текстуры (в данной работе не приводятся).

Для покрытий, осажденных при  $H_{\Phi} = 100$  Э с изменением  $U$  в том же интервале значений и  $T_K$  от 550 до 740 °С, микротвердость находится в пределах 25...27 ГПа (см. рис. 10, кр. 2). Текстура  $Ti_xCr_{1-x}N$  характеризуется полюсами (200)(111).

### 3.4. ОТЖИГ В ВАКУУМЕ

На рис. 11 и 12 показаны результаты изучения влияния давления азота ( $P_N$ ) и ускоряющего потенциала ( $U$ ) при конденсации покрытий (см. табл. 1, II) на характер зависимостей их микротвердости ( $H_V$ ) от температуры отжига в интервале 400...800 °С в вакууме 0,001 Па.

#### 3.4.1. ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ АЗОТА

Увеличение значений  $H_V$  исходных (до отжига) покрытий с повышением  $P_N$  при конденсации (см. рис. 11, точки а, б, в) обусловлено соответствующим увеличением и перераспределением содержания образующихся нитридов  $Ti$  и  $Cr$  [4, 21]. Фазовый состав и закономерности его изменений с повышением  $P_N$  в данных условиях осаждения совпадают с наблюдаемыми для покрытий, осаждаемых на «Булат-6» при  $H_{\Phi} = 35$  Э (см. п. 3.1.1). Исключением является более высокий уровень искажений кристаллических решеток фаз, составляющих покрытия, что следует из размытости перекрывающихся дифракционных максимумов и наличия гало. Этому могут способствовать более неравновесные условия зарождения и формирования покрытий из-за более низких значений  $T_K$ .

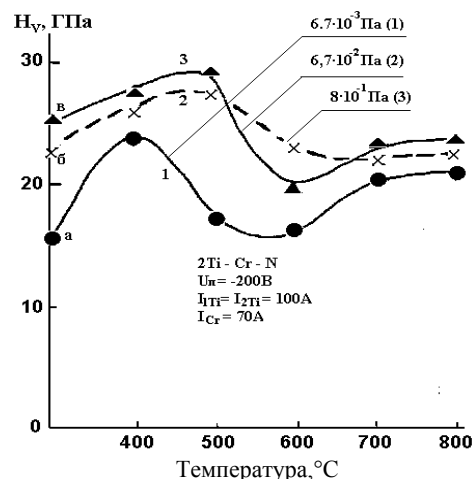


Рис. 11. Зависимости от температуры отжига в вакууме микротвердости  $Ti - Cr - N$ -покрытий, полученных при разных  $P_N$

Немонотонный характер зависимостей  $H_V$  от  $T_0$  с максимумами в интервале 400...500 °С является следствием фазового упрочнения в результате распада неравновесных твердых растворов, метастабильных фаз. Обнаруживаются особенности в характере зависимостей для покрытий, осажденных в области относительно низких давлений (см. рис. 11, кр. 1, 2) и температуры конденсации  $T = 400$  °С, ха-

рактирующихся гетерофазностью состава, включающего  $TiCr_2$ ,  $Ti_2N$ , достехиометрические  $TiN_{x<1}$ ,  $\beta-Cr_2N$  (см. рис. 11. а). Дополнительный отжиг таких покрытий при  $400^\circ C$  в течение 0.5 ч способствует протеканию процессов, сопровождающихся фазовым упрочнением, повышением  $H_V$  до  $\sim 24$  ГПа (рис. 11, кр. 1). В интервале температур  $500\dots 600^\circ C$  происходит отжиг дефектов, релаксация искажений и, как следствие, снижение микротвердости до уровня исходных значений. Увеличение  $H_V$  в результате отжига при  $600\dots 700^\circ C$  обусловлено образованием твердых растворов компонентов покрытия на границе раздела слоев и после отжига при  $800^\circ C$  – соединения  $Ti_xCr_{1-x}N$  с текстурой (200)(111), что свидетельствует о практически полном взаимном растворении слоев. Микротвердость покрытий при этом составляет  $(21 \pm 1)$  ГПа.

Таким же представляется объяснение аналогичного характера зависимости  $H_V$  от  $T_0$  покрытий, полученных осаждением при  $P_N = 0,067$  Па. Однако более высокий уровень значений как в исходном состоянии (см. рис. 11, точка б), так и в результате отжига при  $T_0$  до  $500^\circ C$  (см. рис. 11, кр. 2) объясняется более высоким содержанием нитридов титана  $Ti_2N$ ,  $TiN_{x<1}$  по сравнению с  $\beta-Cr_2N$ ,  $CrN$ , снижением уровня нестехиометричности  $TiN_x$  и  $\beta-Cr_2N$ . На дифрактограммах отожженных при  $800^\circ C$  покрытий наблюдаются слабоинтенсивные, не идентифицированные максимумы и, в основном,  $Ti_xCr_{1-x}N$ -фаза с параметром ГЦК-решетки  $0,4242$  нм и текстурой (200)(111). Их микротвердость составляет  $24 \pm 1$  ГПа.

Покрытия, осажденные при  $0,8$  Па (см. рис. 11, точка в), состоят главным образом из соединения  $Ti_xCr_{1-x}N$  с ГЦК-решеткой и не идентифицированной фазы (фаз) с межплоскостными расстояниями  $d = 0,525, 0,156, 0,134, 0,094$  нм и гало под малыми углами отражения. Относительно малая интенсивность, размытость дифракционных максимумов свидетельствуют о неоднородности твердых растворов, наличии нанокристаллической структуры и высокого уровня микроискажений. Среднее значение параметра ГЦК-решетки  $Ti_xCr_{1-x}N$  составляет  $0,4236$  нм, микротвердость  $H_V = 23$  ГПа. Фазово-структурные изменения на стадии отжига при  $400\dots 500^\circ C$  обуславливают повышение микротвердости до  $27$  ГПа, что является следствием увеличения уровня микроискажений решеток фаз, составляющих покрытие. Релаксация этих напряжений в результате отжига при  $500\dots 600^\circ C$  приводит к снижению и стабилизации  $H_V$  на уровне  $23$  ГПа, который не изменяется и после отжига при  $800^\circ C$  (см. рис. 11, кр. 3). Наблюдается слабая текстура (200)(111). Значения параметра решетки  $Ti_xCr_{1-x}N$   $a = 0,4220$  нм свидетельствует о более высоком содержании Cr по сравнению с покрытиями, полученными при меньших давлениях азота.

Аналогичный, немонотонный характер зависимостей  $H_V$  от  $T_0$  установлен нами ранее при отжиге Cr – N покрытий, полученных на основе используе-

мого в настоящей работе сплава Cr [4], в то время как отжиг Ti – Cr – N-покрытий на основе высокочистых исходных материалов так же, как и TiN-покрытий, обуславливает монотонное снижение значений  $H_V$ , уровня микроискажений с повышением температуры отжига [5. 26]. Это дает основание утверждать, что немонотонный характер зависимостей, наблюдаемый в настоящей работе, может быть обусловлен наличием не только нитридных фаз на основе Cr, но и легирующих добавок, а также образованием неравновесных, неоднородных твердых растворов на их основе в процессе конденсации и распада при отжиге.

### 3.4.2. ВЛИЯНИЕ УСКОРЯЮЩЕГО ПОТЕНЦИАЛА

На рис. 12 приведены зависимости микротвердости ( $H_V$ ) от температуры конденсации ( $T$ ), определяемой ускоряющим потенциалом (точки: а –  $100$  В, б –  $200$  В и в –  $300$  В) при осаждении в условиях  $P_N = 0,6$  Па,  $H_\Phi = 0$  (кр. 1),  $H_\Phi = 35$  Э (кр. 2),  $H_\Phi = 100$  Э (кр. 3), (см. также рис. 10, кр. 2, 3); и от температуры отжига в вакууме покрытий, осажденных при  $H = 0$  и  $U$ , равных:  $-100, -200$  и  $-300$  В (соответственно кр. 1,а; 1,б; 1,в).

В исходном состоянии покрытия, полученные при  $-100$  В и  $T = 330^\circ C$  (см. рис. 12, область а) включают в себя  $TiCr_2$ ,  $\beta-Cr_2N$ ,  $Ti_xCr_{1-x}N$  с текстурой (200) в плоскости осаждения. Малая интенсивность сильно размытых дифракционных максимумов, наличие диффузного гало свидетельствуют о нанокристаллической структуре, высоком уровне искажений. Содержание Cr в покрытии составляет  $21,3$  ат.%. (см. рис. 8, кр. 5), а микротвердость  $21$  ГПа.

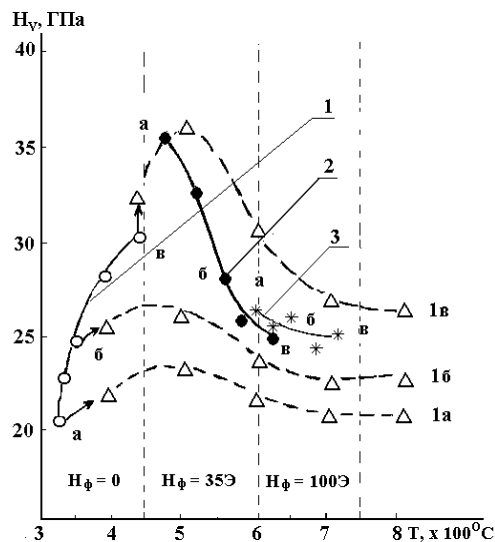


Рис. 12. Зависимости  $H_V$  от температуры конденсации, определяемой ускоряющим потенциалом в интервале  $-100$  В до  $\dots -300$  В (точки а, б, в соответствуют  $-100, -200$  и  $-300$  В) при  $H_\Phi = 0$  – (кр. 1),  $H_\Phi = 35$  Э (кр. 2),  $H_\Phi = 100$  Э (кр. 3), а также от температуры отжига в вакууме покрытий (кр. 1), полученных при  $U = -100$  В (кр. 1а);  $-200$  В (кр. 1б) и  $-300$  В – (кр. 1в)



В покрытиях, получаемых при осаждении в области значений  $U = -150 \dots -200$  В,  $T_K \leq 400$  В (см. рис. 12,б), снижение уровня микроискажений, степени совершенства текстуры (см. рис. 10, кр. 4, 5), сжимающих макронапряжений (см. рис. 9, кр. 1) являются следствием более равновесных условий зарождения и роста формируемого покрытия. Увеличение при этом  $H_V$  (см. рис. 10, кр. 1) обусловлено радиационным уплотнением покрытия [5]. В образующемся покрытии наряду с  $TiCr_2$ ,  $\beta-(CrTi)_2N$ , возрастает содержание  $CrN$ , но в большей мере –  $Ti_xCr_{1-x}N$ -фаз, снижается степень совершенства текстуры (см. рис. 10, кр. 5), интенсивнее становятся максимумы, близкие к (111). Концентрация  $Cr$  в покрытии снижается до 14 ат.%. (см. рис. 8, кр. 5). С дальнейшим повышением  $U$  до  $-300$  В и  $T_K = 450$  °С (см. рис. 12, область в) формируются покрытия, состоящие в основном из  $Ti_xCr_{1-x}N$  с текстурой (200)(111), с высокой степенью искажения кристаллической решетки (см. рис. 10, кр. 4). Не наблюдаются максимумы нитридов  $Cr$ , но фиксируются не идентифицированные отражения с межплоскостными расстояниями  $d$ : 0,5252, 0,3860, 0,094...0,084 нм. В таких покрытиях содержится 7,2 ат.%  $Cr$ . Микротвердость составляет 30 ГПа (см. рис. 10, кр. 1; рис. 12, область б). Дополнительный отжиг в интервале температур  $T_0 = 400 \dots 500$  °С покрытий, осажденных при  $U = -100, -200$  и  $-300$  В (см. рис. 12, кр. 1а – 1в) и соответствующих им температурах  $T = 330, 400$  и  $450$  °С, приводит к дальнейшему увеличению  $H_V$  (см. рис. 12, кр. 1а, 1б, 1в). Немонотонный характер зависимости  $H_V$  от  $T_0$  свидетельствует о происходящих термически активируемых процессах структурно-фазовых изменений (распад неравновесных твердых растворов, метастабильных фаз), обуславливающих упрочнение покрытий («фазовый наклеп»). При этом максимальные значения  $H_V$ , соответствующие  $T_0 = 500$  °С, возрастают с увеличением  $U$  и  $T_K$ .

В заданных условиях конденсации обеспечивает формирование стехиометрического состава  $TiN$ -слоев, микротвердость которых практически не зависит от  $U$  и  $T_K$ , составляя величину  $H_V = 22 \dots$  ГПа.

В то же время нами показано, что фазовый состав и структурное состояние монофазных покрытий  $Cr-N$  зависят как от  $U$ ,  $T_K$ , так и  $T_0$  [4].

Это является одним из основных факторов, определяющих как фазовый состав, исходные значения  $H_V$  формируемых слоистых  $TiN - CrN$ -покрытий (см. рис. 12, кр. 1 – 3), так и характер зависимости их  $H_V$  от  $T_0$  (рис. 12, кр. 1а, 1б, 1в). Наряду с этим существенное значение в изменении структурно-фазового состояния, а следовательно, и  $H_V$  имеют эффекты, связанные с радиационно- и термически стимулируемыми процессами, сопровождаемыми распадом неравновесных твердых растворов, метастабильных фаз, а также образованием твердых растворов  $Ti_xCr_{1-x}N$  на основе взаимно растворимых нитридов  $Ti$  и  $Cr$  (см. табл. 2) на границе раздела слоев.

С увеличением  $T_0 \geq 500$  °С превалируют процессы отжига дефектов, релаксации искажений. В результате наблюдается монотонное снижение  $H_V$ , полуширины дифракционных максимумов (в данной работе не приводятся), изменение фазового состава и типа текстуры (200) на (200)(111). При этом сохраняются более высокие значения  $H_V$  (~ 28 ГПа) покрытий, полученных при  $U = -300$  В и  $T_K = 450$  °С по сравнению с осажденными при  $U = -100$  В ( $T_K = 330$  °С), для которых  $H_V = 21$  ГПа (см. рис. 12, кр. 1в и 1а). Это может быть обусловлено зависимостью  $H_V Ti_xCr_{1-x}N$  от содержания в них  $Cr$ , которое с увеличением  $U$  до  $-300$  В при конденсации снижается до 7,2 ат.%, приближаясь к 4 ат.%, при котором  $Ti_xCr_{1-x}N$  твердые растворы по данным [10] имеют максимальные значения  $H_V$ .

С увеличением плотности потока ионов ( $J = 8 \dots 10$   $mA/cm^2$ ) вследствие их фокусировки при  $H_\Phi = 35$  Э и  $U = -100$  В в процессе конденсации температура подложки возрастает до  $450 \dots 500$  °С, а микротвердость достигает значений 37 ГПа (см. рис. 12, кр. 2, точка а). Это практически совпадает со значениями  $H_V$  отожженных при  $500$  °С покрытий, полученных при  $H_\Phi = 0$  Э,  $U = -300$  В и  $T = 450$  °С (см. рис. 12, кр. 1в).

Характер зависимости  $H_V$  от температуры конденсации (см. рис. 12, кр. 2, точки а, б, в), определяемой энергией ионов при изменении  $U$  от  $-100$  до  $-300$  В (см. рис. 10, кр. 3), оказывается аналогичным характеру зависимости  $H_V$  от  $T_0$  покрытий (см. рис. 12, кр. 1в) в том же интервале температур и свидетельствует об отжиге дефектов, снижении уровня искажений в материале покрытия в процессе осаждения.

С дальнейшим повышением температуры конденсации при  $H_\Phi = 100$  Э ( $J \geq 15$   $mA/cm^2$ ), обусловленной изменением  $U$  от  $-100$  до  $-300$  В (см. рис. 12, кр. 3, точки а, б, в) так же, как и в случае отжига в вакууме в интервале  $T_0 600 \dots 800$  °С (см. рис. 12, кр. 1в), кривая зависимости  $H_V$  от  $T_0$  (см. рис. 12, кр. 3) стабилизируется на уровне, определяемом минимумом искажений кристаллической решетки  $Ti_xCr_{1-x}N$ -соединения и концентрацией  $Cr$  в нем.

На рис. 13 показаны зависимости параметра (а) кристаллической ГЦК-решетки  $Ti_xCr_{1-x}N$ -фазы покрытий  $Ti - Cr - N$  и сжимающих макронапряжений ( $\sigma$ ) от температуры конденсации ( $T_K$ ), определяемой ускоряющим потенциалом подложки ( $U$ ) – энергией ионов в процессе конденсации при напряженности фокусирующих магнитных полей:  $H_\Phi = 0$  Э,  $H_\Phi = 35$  Э и  $H_\Phi = 100$  Э.

Для выбранных условий осаждения ( $P_N = 0.3 \dots 0.8$  ГПа;  $I_{Ti} = I_{3Ti} = 100$  А;  $I_{2Cr} = 80$  А;  $\omega = 9$  об/мин;  $r/R = 0,5$ ) изменение  $U$  от  $-100$  до  $-300$  В обуславливает соответствующее повышение  $T_K$  от  $330$  до  $450$  °С при  $H_\Phi = 0$  и плотности ионного тока  $J = 5$   $mA/cm^2$ ; от  $450$  до  $650$  °С – при  $H_\Phi = 35$  Э и  $J = 10$   $mA/cm^2$ ; от  $600$  до  $\sim 750$  °С – при  $H_\Phi = 100$  Э и  $J = 15$   $mA/cm^2$ .

Общей закономерностью является монотонное снижение значений параметра (а) от 0,4262 до 0,4232 нм при увеличении  $T_K$  от 330 до  $\sim 750$  °С. Однако для каждого из выбранных значений  $H_\Phi$  обнаруживается характерная особенность в изменении а и  $\sigma$  в зависимости от  $T_K$  так же, как и в зависимости от U (см. рис. 8 и 9). Она заключается в экстремальных значениях а и  $\sigma$  в области величин  $U \leq -200$  В и обусловленных ими  $T_K$ . Но с увеличением  $T_K \geq 600$  °С эти особенности в значительной мере сглаживаются (см. рис. 13).

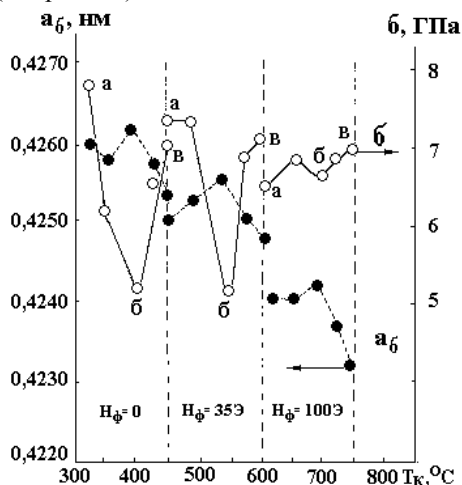


Рис. 13. Зависимость параметров решетки ( $a_0$ )  $Ti_xCr_{1-x}N$  и сжимающих макронапряжений ( $\sigma$ ) покрытий  $Ti-Cr-N$  от температуры конденсации ( $T_K$ ), определяемой ускоряющим потенциалом в интервале -100 В...-300 В в процессе осаждения при  $H_\Phi = 0, 35$  и 100 Э (точки а, б, в – соответствуют -100, -200, -300 В)

При  $H_\Phi = 0$  Э с увеличением U до -200 В и  $T_K$  до -400 °С, а также при  $H_\Phi = 35$  Э и U до -150 В и  $T_K$  до 500 °С реализуются более равновесные условия формирования компонентов слоистых покрытий на основе соединений Ti и Cr с азотом. Об этом свидетельствуют снижение уровня микроискажений (см. рис. 10, кр. 4) и нестехиометричности ГЦК кристаллической решетки TiN, а именно: возрастание параметров решетки (см. рис. 8 и 13) и микротвердости (см. рис. 9 и 12) при соответствующем снижении  $\sigma$  (см. рис. 9 и 13).

Учитывая то, что увеличение  $H_\Phi$  от 0 до 100 Э не влияет на энергию ионов осаждаемых потоков, наблюдаемые изменения  $T_K$  с увеличением  $H_\Phi$  обусловлены эффектом фокусировки потоков и соответствующим увеличением плотности ионного тока (J) [18]. Из этого следует, что значения параметра решетки а и  $\sigma$  покрытий, получаемых в области изменений  $U \leq -200$  В и  $H_\Phi \sim 35$  Э, определяются не только соответствующими изменениями  $T_K$  (до  $T_K \leq 500$  °С), но и существенным влиянием эффектов радиационного воздействия осаждаемых потоков на процессы зарождения и роста формирующихся покрытий. Увеличение полуширины дифракционного максимума –  $\beta$  (311) фазы  $Ti_xCr_{1-x}N$   $H_V$  до 30...32 ГПа (см. рис. 9 и 12) с повышением U до

-200 В и  $T_K$  до  $\sim 500$  °С обусловлено превалированием радиационно-стимулируемых процессов создания (накопления) структурных дефектов, образования/распада неравновесных фаз, твердых растворов взаимно растворимых компонентов покрытий на основе  $TiN_x$ , CrN и легирующих элементов над процессами релаксации искажений, отжига дефектов при конденсации. Дополнительный отжиг при 400, 500°С, приводящий к распаду неравновесных структур, обуславливает увеличение  $H_V$  до  $\sim 37$  ГПа (см. рис. 12, кр. 1в). В то же время при  $H_\Phi = 35$  Э увеличение  $U \geq -100$  В и  $T_K \geq 500$  °С приводит к более резкому снижению  $H_V$  (см. рис. 12, кр. 2), свидетельствуя о более существенном вкладе радиационно-стимулируемых процессов, снижающих уровень неравновесности формирующихся покрытий по сравнению с термическим отжигом.

Образующиеся покрытия представляют собой непрерывный ряд неоднородных твердых растворов  $Ti_xCr_{1-x}N$  с текстурой (200)(111) в плоскости конденсации. Наблюдаемая при этом нанослойная (см. рис. 7,в), ячеистая (см. рис. 7,г) структура является следствием не только поочередно осаждаемых потоков Ti и Cr на вращающуюся поверхность конденсации, но с повышением  $H_\Phi \geq 35$  Э,  $U \geq -100$  В и  $T_K \geq 500$  °С во все более возрастающей степени определяется механизмом радиационно-термически активированного процесса перераспределения компонентов формирующегося покрытия [25].

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность создания нанослойных TiN/CrN-покрытий методом вакуумно-дугового осаждения в условиях вращения плоскости конденсации относительно осаждаемых потоков с использованием стандартных установок «Булат», оснащенных тремя испарителями.

На основе модели расчета скоростей осаждения (толщины) покрытий определены геометрические параметры, позволяющие формировать слоистые структуры в нанометровом диапазоне.

Установлены закономерности изменений фазово-структурных характеристик получаемых покрытий от давления азота ( $P_N = 0,001...1,0$  Па), ускоряющего потенциала подложки ( $U = -100...-300$  В) и зависящей от него температуры конденсации ( $T_K = 330...750$  °С) при напряженности фокусирующего магнитного поля ( $H_\Phi = 0, 35$  и 100 Э), определяющего плотность ионного тока ( $J = 5, 8...10$  и  $\geq 15$  мА/см<sup>2</sup> соответственно).

Показано, что с повышением  $P_N$  в интервале 0.001...0,1 Па при «стандартных» условиях осаждения нитридов Ti и Cr ( $U = -200$  В,  $I_{Ti} = 100$  А,  $I_{Cr} = 80$  А,  $T_K = 450$  °С,  $H_\Phi = 35$  Э,  $\omega = 9$  об./мин.) монотонное повышение  $H_V$  получаемых слоистых покрытий до 22 ГПа обусловлено образованием и изменением соотношений содержания  $Ti_2N$ ,  $TiN_{x<1}$  и  $\beta-Cr_2N$ , CrN достехиометрических составов, а также твердых растворов на их основе на границах

раздела слоев. Их образование во взаимно растворимых системах TiN – CrN путем замещения части атомов Ti атомами Cr в ГЦК-решетке TiN вследствие перераспределения характера межатомных связей, их ослабления приводит к снижению  $H_V$  покрытий на основе нитридов титана. В области  $P_N = 0,1 \dots 1,0$  Па формируются более фазово-однородные слои покрытия на основе  $TiN_x - T_xCr_{1-x}N$  и  $\beta-(CrTi)_2N$  с текстурой (200). Микротвердость таких покрытий составляет 22...25 ГПа, толщина ламелей по данным электронной микроскопии ~ 20 нм, что согласуется с расчетными 17 нм.

Установлены зависимости от  $U$  (энергии ионов) фазово-структурных характеристик,  $\sigma$  и  $H_V$  покрытий, получаемых при различных  $H_\phi$  в области давлений 0,2...0,8 Па, при  $H_\phi = 0$  Э с изменением  $U$  от -100 до -300 В и изменении соответствующих им  $T_K$  от 330 до 450 °С и / или при  $H_\phi = 35$  Э и  $U = -100$  В ( $T_K = 450 \dots 500$  °С). Возрастание  $H_V$  до ~ 37 ГПа обусловливается уменьшением соотношения образующихся фаз  $\beta-(CrTi)_2N$ , CrN и  $Ti_xCr_{1-x}N$ , образованием неравновесных твердых растворов, не идентифицированных фаз, увеличением уровня микроискажений. Дальнейшее повышение  $T_K$  от 450 °С до 600 °С при увеличении  $U$  от -100 до -300 В, обусловленное увеличением  $H_\phi$  до 35 Э ( $J - 8 \dots 10$  мА/см<sup>2</sup>), а также и при  $H_\phi = 100$  Э, приводит к резкому снижению  $H_V$  получаемых покрытий до 25...26 ГПа. Обусловливается это превалированием радиационно- и термически активируемых процессов, приводящих к отжигу дефектов, релаксации искажений в процессе конденсации, к формированию более равновесных фаз  $Ti_xCr_{1-x}N$  и  $\beta-(CrTi)_2N$ -составляющих слоев покрытий.

При конденсации в условиях более высоких степеней фокусирования потоков ( $H_\phi = 100$  Э) с увеличением  $U$  от -100 до -300 В  $T_K$  возрастает до 750 °С. Получаемые при этом покрытия состоят из ГЦК-фазы  $Ti_xCr_{1-x}N$  с текстурой (200)(111), представляющей собой неоднородный твердый раствор, свидетельствующий о полном взаимном растворении компонентов слоев покрытия.

Показано, что существенную роль в изменении структурно-фазовых характеристик играют сочетания значений параметров осаждения  $H_\phi$  и  $U$ , обуславливающих радиационно-термическую активацию процессов формирования и особенности структурного состояния получаемых слоистых структур.

Показано, что немонотонный характер зависимости  $H_V$  покрытий от температуры отжига в вакууме ( $T_0$ ) от 400 до 800 °С с максимумом значений при  $T_0 = 400 \dots 500$  °С аналогичен характеру зависимости  $H_V$  от температуры конденсации. Такой характер зависимостей обусловлен распадом неравновесных фаз, пересыщенных твердых растворов, образующихся при конденсации в области  $T_K \leq 500$  °С на основе Ti, Cr и V- легирующего элемента в сплаве Cr. Наблюдаемые после отжига при  $T_0 = 800$  °С покрытия представляют собой неоднородные твердые

растворы  $Ti_xCr_{1-x}N$  с текстурой (200)(111). Отличия в значениях  $H_V$  таких покрытий обусловлены зависимостью микротвердости от концентрации Cr, определяемой давлением азота, и ускоряющим потенциалом (энергией ионов) при конденсации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. V.f. Gorban', A.A. Andreev, V.V. Sychov, G.N. Kartmazov, Y.N. Nesowibat'ko, V.S. Taran. Tribological Characteristics of Multy-Layer Ion-Plasma Coatings Based on Cr and Ti Nitrides // *Proc. 1<sup>th</sup> Int. Congress on Rad. Phys. High Current Electronics and Modif. Materials*. V. 3. Tomsk, 2000, p. 494 – 496.
2. Р.А. Андриевский, И.А. Анисимова, В.Г. Анисимов. Формирование структуры, микротвердости многослойных дуговых конденсатов на основе нитридов // *ФиХОМ*. 1992, № 2, с. 99 – 102.
3. А.А. Андреев, В.В. Кунченко, В.М. Шулаев, К.М. Китаевский, А.Н. Челомбитко. Исследование многослойных вакуумно-дуговых износостойких покрытий, подвергнутых термообработке // *Сб. докл. Международной научно-технической конференции «Пленки - 2002»*. МИРЭА, Москва, 26-30 ноября 2002, с. 206-209.
4. В.В. Кунченко, А.А. Андреев, Ю.В. Кунченко, Г.Н. Картмазов. CrN<sub>x</sub>-покрытия, получаемые вакуумно-дуговым методом на основе малолегированных сплавов хрома // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* (85). 2004, №3, с. 87–95.
5. Harish C. Barshilia, Anjana Iain, K.S. Rajam. Structure, hardness and thermal stability of nanolayered TiN / CrN multilayer coatings // *Vacuum*. 2004, v. 72, p. 241–248.
6. Maria Nardin, Mats Larsson, Sture Hogmark. Mechanical and Tribological properties of multilayered PVD TiN / CrN // *Wear* 1999, v. 232, p. 221–225.
7. Maria Nardin, Mats Larsson. Deposition and characterization of multilayered PVD TiN/CrN coatings on cemented carbide // *Surf. And Coat. Technol.* 1999, v. 116-119, p. 108–115.
8. M. Leoni, P. Scardi, S. Rossi, L. Fedrizzi, Y. Masiani. (TiCr)N and Ti/TiN PVD coatings on 304 stainless steel substrates: Texture and residual stress // *Thin. Sol. Films*. 1999, v. 345, p. 263-269.
9. H.A. Iehn, F. Thiergarten, E. Ebersbach, D. Fabian. Characterization of PVD (TiCr)N<sub>x</sub> hard coatings // *Surf. and Coat. Technol.* 1991, v. 50, p. 45–52.
10. Jeon g. Han, Hyun S. Myung, Hyuk M. Lee, Leonid R Shaginyan. Microstructure and mechanical properties of Ti-Ag-N and Ti-Cr-N superhard nanostructured coatings // *Surf. and Coat. Technol.* 2003, v. 174-175, p. 738–743.

11. J. Vetter, H.J. School, O Knotek. (TiCr)N coatings deposited by cathodic vacuum arc evaporation // *Surf. and Coat. Technol.* 1995, v. 74-75, p. 286–291.
12. V.M. Anischik, V.V. Uglov, S.V. Zlotski, P. Konarski, M. Swil, V.A. Ukhov. SIMS investigation of nitride coatings // *Vacuum.* 2005, v. 78, p. 545–550.
13. Cristoph Genzel, Walter Reimers. Depth-resolved X-ray residual stress analysis in PVD (TiCr)N hard coatings // *Z. Metallkd* 2003, v. 94, p. 655–661.
14. G. Ebersbach, D. Fabian. Preparation and performance of (CrTi)N coatings deposited by a combined hollow cathode and cathode arc technique // *Surf. and Coat. Technol.* 1993, v. 59, p. 160-165.
15. Л.И. Гладких, С.В. Малыхин, А.Т. Пугачев, Е.Н. Решетняк, Д.Б. Глушкова, С.С. Дьяченко, Т.П. Ковтун. Остаточные напряжения и структура покрытий нитридов титана и хрома, полученных методом ионно-плазменного осаждения // *Металлофизика. Новейшие технологии.* 2003, т. 25, №6, с. 763–776.
16. O. Knotek, F. Löfner and G. Krämer. Multikomponent and multilayer physically vapor deposited coatings for cutting tools // *Surf. and Coat. Technol.* 1992, v.54/55, p. 241–248.
17. Х. Холлек. *Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов: Справочник* /Под ред. Ю.В. Левинского М.: «Металлургия», 1998, 319 с.
18. И.И. Аксенов. *Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы.* Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005, 212 с.
19. Ю.В. Кунченко, В.В. Кунченко. Модель формирования слоистых покрытий, получаемых методом вакуумно-дугового осаждения // *Физическая инженерия поверхности.* 2005, т. 3, №3-4, с. 203–211.
20. В.В. Кунченко, И.И. Аксенов. Формирование  $TiN_x$ -покрытий конденсацией плазменной дуги низкого давления с положительным анодным падением потенциала // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* (78). 2000, № 4, с. 165–172.
21. И.И. Аксенов, Ю.П. Антуфьев, В.Г. Брень и др. Влияние давления газа в реакционном объеме на процесс синтеза нитридов при конденсации плазмы металлов // *Химия высоких энергий.* 1986, т. 20, № 1, с. 82–86.
22. Л. Тот. *Карбиды и нитриды переходных металлов* /Под ред. Г.В. Гельд. М.: «Мир», 1974, 294 с.
23. И.И. Аксенов, И.И. Коновалов, Е.Е. Кудрявцева и др. Исследование капельной фазы эрозии катоды стационарной вакуумной дуги // *ЖТФ.* 1984, т. 54, в. 8, с. 1530–1533.
24. В.В. Кунченко, А.А. Андреев, Г.Н. Картмазов. Структура и свойства эрозионно-стойких вакуумно-дуговых покрытий на основе нитридов титана // *Научные ведомости (Белгородский гос. университет). Сер.: Физика.* 2001, №2(15), с. 21–25.
25. Ю.В. Кунченко, В.В. Кунченко, Г.Н. Картмазов. О формировании микро-, нанослойных покрытий методом вакуумно-дугового осаждения // *Физическая инженерия поверхности.* 2004, т. 2, № 1, с. 102–108.
26. M. Oden, J. Almer, G. Hakansson, M. Olsson. Microstructure – property relationships in arc-evaporated Cr – N coatings // *Thin solid Films.* 2000, v. 377-378, p. 407–412.

## ШАРУВАТІ ТІ-СR-N ПОКРИТТЯ, ЗДОБУТІ МЕТОДОМ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАДЖЕННЯ

*Ю.В. Кунченко, В.В. Кунченко, І.М. Неклюдов, Г.М. Картмазов, А.А. Андреев*

Доведено можливість формування наночарових  $TiN_x/CrN_x$ -покріттів методом вакуумно-дугового осадження на площину конденсації, яка обертається навколо вісі камери установки типу «Булат», послідовно перетинаючи плазмові струмені, які генеруються трьома вакуумно-дуговими випромінювачами. На основі моделі розрахунку швидкостей осадження (товщини) покриттів встановлено геометричні параметри, які дозволяють формувати шарові структури у нанометровому діапазоні. Знайдено закономірності зміни фазово-структурних характеристик покриттів, стискуючих макронапружень ( $\sigma$ ) та мікротвердості ( $H_V$ ) в залежності від тиску азоту ( $P_N = 0.001 \dots 1.0$  Па), прискорюючого потенціалу підкладки ( $U = -100 \dots -300$  В) та залежної від нього температури осадження ( $T_K = 330 \dots 750$  °С) при напруженості фокусуємого магнітного поля ( $H_\phi = 0; 35$  і  $100$  Э), яке визначає відповідні значення густини іонного струму ( $j \approx 5; 8 \dots 10$  та  $\geq 15$  мА/см<sup>2</sup>). Встановлено немонотонний вигляд залежності  $H_V$  від температури осадження та відпалення у вакуумі з максимумом  $\sim 30 \dots 34$  ГПа в межах  $450 \dots 500$  °С.

## MULTILAYER Ti-Cr-N COATINGS PRODUCED BY THE VACUUM-ARC DEPOSITION

*Yu.V. Kunchenko, V.V. Kunchenko, I.M. Neklyudov, G.N.Kartmazov, A.A.Andreyev*

A possibility is demonstrated for nanolayer  $TiN_x/CrN_x$  coating formation by the method of vacuum-arc deposition on the substrate, which being rotated around the "Bulat"-type chamber axis intercepts sequentially the plasma flows generated by three evaporators. The model for calculating the coating deposition rate (thickness) was used to determine the geometrical parameters that provide the formation of layer structures in the nanometer range. The variations of phase-structure characteristics, compression microstresses ( $\sigma$ ), microhardness ( $H_V$ ) of the coatings formed have been investigated as functions of nitrogen pressure ( $P_N = 0.001 \dots 1.0$  Pa), bias voltage ( $U = -100 \dots -300$  V) and condensation temperature ( $T_C = 330 \dots 750^\circ C$ ) at focusing magnetic field strengths  $H_F = 0; 35$  and  $100$  Oe. The mentioned field strengths were responsible for the ion current densities ( $j \approx 5, 8 \dots 10$  and  $\geq 15$  mA/cm<sup>2</sup>). A nonmonotonic behavior of  $H_V$  as a function of condensation temperature and of vacuum annealing temperature has been established. The maximum  $H_V$  values ( $\sim 35 \dots 37$  GPa) were observed in the  $450 \dots 500^\circ C$  range.