

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ПОСТОЯННОГО ПОТЕНЦИАЛА СМЕЩЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА MoN/CrN С РАЗНОЙ ТОЛЩИНОЙ СЛОЕВ

*С.С. Гранкин¹, В.М. Береснев¹, О.В. Соболев², С.В. Литовченко¹, В.А. Столбовой³,
Д.А. Колесников⁴, А.А. Мейлехов², А.А. Постельник², И.Н. Торяник¹*

¹*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина*

E-mail: beresnev@yadex.ru;

²*НТУ «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина;*

³*ННЦ «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина;*

⁴*Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
Белгород, Россия*

Исследованы влияния высоковольтного постоянного потенциала смещения, давления азотной атмосферы и толщины слоев на фазовый и элементный составы, структуру и механические свойства композиционных многослойных покрытий CrN/MoN, полученных вакуумно-дуговым испарением в атмосфере азота. Установлено, что при уменьшении толщины слоев от 200 до 15 нм при практически неизменном фазовом составе твердость снижается с 34 до 13 ГПа, что можно связать с повышением удельного вклада неравновесных границ. При меньшей толщине слоев, около 5 нм, происходит увеличение твердости, а адгезионная прочность достигает высокого значения (187,17 Н) критической точки разрушения покрытия. Обсуждены возможные механизмы зафиксированного повышения механических свойств покрытия.

В последнее время активно разрабатываются и внедряются в производство новые материалы для режущих инструментов. Кроме создания новых видов твердых сплавов и марок быстрорежущих сталей большое внимание уделяется защите от износа поверхностного слоя инструмента и сохранению его геометрии при повышенных режимах обработки. Одним из главных направлений в этой деятельности является разработка и нанесение износостойких покрытий на режущие инструменты [1, 2]. Уже считается доказанным тот факт, что покрытия способны увеличить производительность инструмента и повысить качество обработанной поверхности.

Поскольку формирование покрытия является одним из наиболее эффективных путей придания необходимых функциональных свойств поверхности (поверхностная инженерия) [3–6], большее внимание уделяется изучению связи между условиями осаждения и структурой покрытия. Использование высокопроизводительного вакуумно-дугового метода осаждения позволяет получать покрытия, которые способны работать в условиях высоких температур и давлений при одновременном воздействии агрессивных сред и интенсивном износе [7–10]. К числу наиболее перспективных материалов, обеспечивающих хорошую износостойкость и коррозионную стойкость лезвийных инструментов, работающих при высоких скоростях резания, относится нитрид хрома [11–14]. В отличие от нитрида титана TiN, который в настоящее время наиболее широко используется в промышленности, CrN проявляет высокую температурную стабильность и имеет более низкий коэффициент трения.

Однако однослойное покрытие из нитрида хрома не имеет достаточную твердость и в значительной

степени подвержено абразивному износу. Одним из наиболее перспективных направлений повышения рабочих характеристик нитридов путем их перевода в наноструктурное состояние является создание многослойных структур с наноразмерной толщиной слоев [15–17]. При этом чередованием двух или более слоев материала с различными физико-механическими характеристиками можно в значительной степени изменять свойства системы, в том числе концентрацию напряжений и распространение трещин, в результате достижения повышения вязкости разрушения материала. В качестве второго слоя в такой системе перспективным может быть соединение MoN, высокие механические свойства которого [18] хорошо дополняют свойства CrN.

Целью данной работы было развитие метода структурной инженерии применительно к композиту CrN/MoN с разной толщиной слоев, осаждаемых при варьировании давления рабочей азотной атмосферы и величины отрицательного потенциала смещения, подаваемого на подложку в процессе осаждения.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы были получены вакуумно-дуговым методом на модернизированной установке «Булат-6» [19]. Давление рабочей атмосферы (азота) при осаждении составляло $P_N = (7 \dots 30) \cdot 10^{-4}$ Торр, скорость осаждения при этом достигала 3 нм/с. Осаждение осуществлялось из двух источников (Mo и Cr) при непрерывном вращении закрепленных образцов со скоростью 8 об./мин. При осаждении в течение 60 мин получали покрытие с общим числом слоев 960 (или 480 бислойных периодов) и общей толщи-

ной около 9 мкм. В процессе осаждения на подложку подавался постоянный отрицательный потенциал величиной $U_s = 20, 40, 150, 300$ В.

Фазово-структурный анализ проводился методом рентгеновской дифрактометрии в излучении Cu-K α . Разделение профилей на составляющие осуществлялось с использованием пакета программ «New Profile».

Твердость измерялась методом микроиндентирования с алмазной пирамидкой Виккерса в качестве индентора при нагрузках 25, 50 и 100 г. Исследование производилось на приборе 402MVD фирмы Instron Wolpert Wilson Instruments.

Определение адгезионной и когезионной прочности, стойкости к царапанию и выяснение механизма разрушения покрытий выполнялось с применением скретч-тестера Revetest (CSM Instruments). На поверхность покрытия алмазным сферическим индентором с радиусом закругления 200 мкм наносились царапины при линейно возрастающей нагрузке. Одновременно с нагружением регистрировались интенсивность сигналов акустической эмиссии (АЭ), коэффициент трения, глубина проникновения индентора и величина нормальной нагрузки на него. Для получения статистически достоверных результатов на поверхности каждого образца с покрытием наносили три царапины. При испытаниях нагрузка на индентор нарастала от 0,9 до 70 Н со скоростью 6,91 Н/мин, скорость перемещения индентора составляла 1 мм/мин, длина царапины – 10 мм, частота дискретности сигнала акустической эмиссии – 60 Гц, мощность сигнала акустической эмиссии – 9 дБ. Морфология поверхности, фрактограммы излома и дорожки трения исследовались на растровом электронном микроскопе FEI Nova NanoSEM 450. Элементный состав покрытий анализировался по спектрам характеристического рентгеновского излучения, полученным на встроен-

ном в микроскоп энергодисперсионном спектрометре рентгеновского излучения системы PEGASUS (EDAX).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны данные анализа элементного состава покрытия в зависимости от давления азота P_N и подаваемого отрицательного потенциала U_s . Содержание азота (легкого элемента внедрения) в определяющей мере зависит от величины P_N при осаждении (см. рис. 1,а). Влияние U_s менее существенно (см. рис. 1,б), оно проявляется в относительном уменьшении атомной концентрации азота при больших U_s (см. рис. 1,б, кривая 1).

Причиной такого уменьшения может быть селективное вторичное распыление с поверхности роста. Отметим, что усиление связи между осаждаемым металлом и атмосферным азотом при высоком давлении P_N приводит к стабилизации состава покрытия до существенно больших значений U_s (см. рис. 1,б, кривая 2), при этом рост U_s сопровождается повышением однородности покрытия вследствие уменьшения капельной составляющей в нем (рис. 2).

Соотношение в покрытии металлов Mo и Cr (рис. 3,а) зависит от U_s (см. рис. 3,б), причем при низких давлениях азота эта зависимость сильнее (см. рис. 3,б, кривая 1), чем при больших давлениях (см. рис. 3,б, кривая 2). Причиной наблюдаемого эффекта является более высокая средняя энергия бомбардирующих растущее покрытие ионов Mo и Cr и меньшие потери энергии ионов при низком P_N .

Полученные результаты свидетельствуют, что наиболее чувствительными, а следовательно, наиболее изменяемыми, являются покрытия, осажденные при наибольшем отрицательном потенциале смещения, подаваемом на подложку ($U_s = -300$ В). Покрытия, полученные в таких условиях, исследованы более детально.

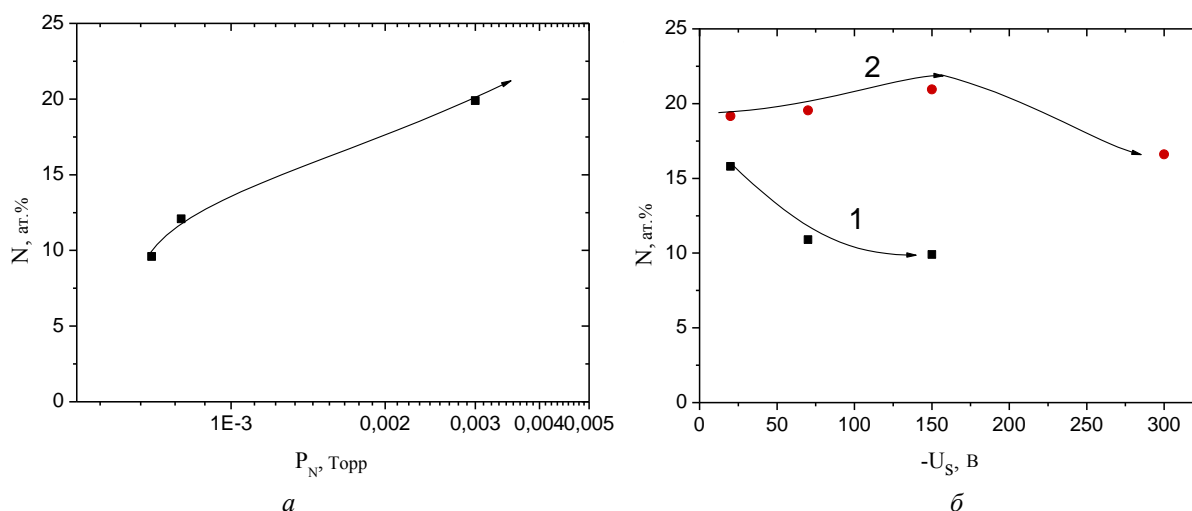


Рис. 1. Изменения содержания азота в покрытии в зависимости от:
 а – давления при осаждении (P_N) при постоянном $U_s = -70$ В;
 б – потенциала смещения при постоянном $P_N = 7 \cdot 10^{-4}$ (1) и $3 \cdot 10^{-3}$ Torr (2)

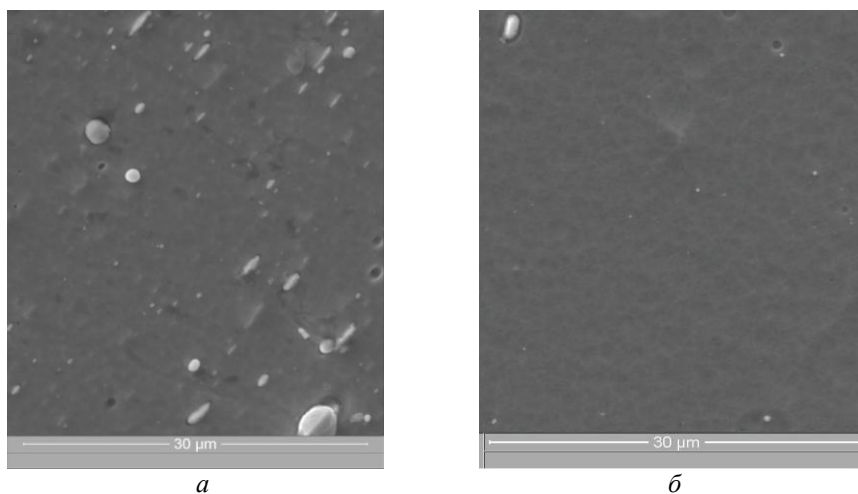


Рис. 2. Морфология поверхности покрытия при $U_s = -20$ (а) и -150 В (б)

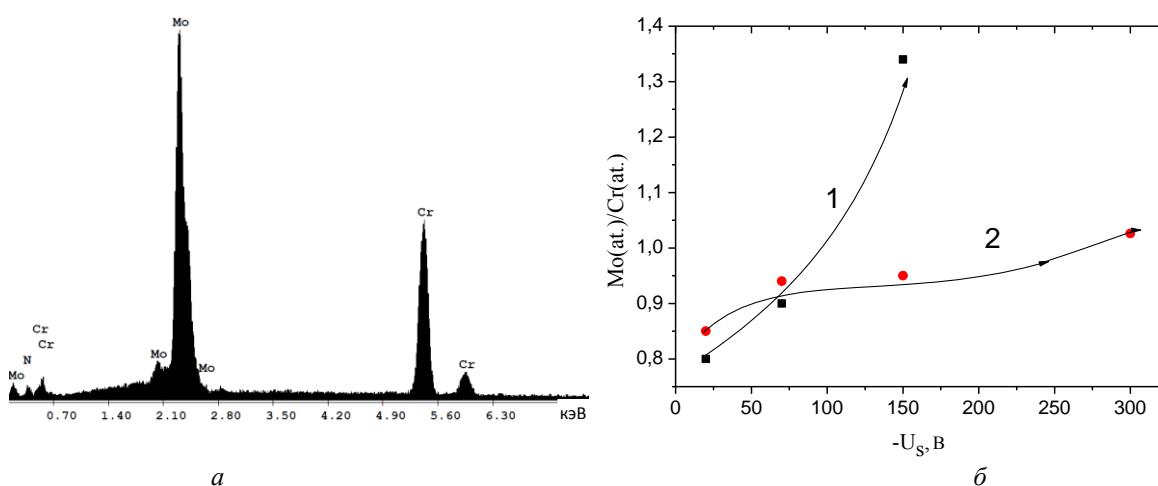


Рис. 3. Металлы в покрытии (а) и зависимости их соотношения от $-U_s$ при $P_N = 7 \cdot 10^{-4}$ (1) и $3 \cdot 10^{-3}$ Торр (2)

Рентгеновские исследования покрытий (рис. 4) показали, что в покрытиях толщиной около 7 нм, полученных при непрерывном вращении образцов, происходит формирование низших по азоту фаз. Для слоя Mo-N – это фаза γ -Mo₂N с кубической решеткой (структурный тип NaCl, JCPDS 25-1366), а в слоях системы Cr-N – фаза β -Cr₂N с гексагональной решеткой (JCPDS 35-0803). Фаза γ -Mo₂N имеет большую область гомогенности, а кубическая решетка наиболее стабильна при сильнонеравновесных вакуумно-дуговых методах получения [18], вследствие чего с увеличением толщины слоев данная фаза остается основной в прослойках системы Mo-N. В прослойках Cr-N с увеличением толщины происходит формирование изоморфной по отношению к γ -Mo₂N фазы CrN с кубической решеткой (структурный тип NaCl, JCPDS 11-0065). Отметим, что с увеличением толщины слоев удельный вклад межфазного взаимодействия уменьшается, и на дифракционных спектрах выявляются только изоструктурные пики (200)CrN/(200) γ -Mo₂N (см. рис. 4, спектры 4–6).

Исследования механических свойств таких покрытий (по наиболее экспрессной и универсальной характеристике – твердости) показывают, что для толщины 10 нм и более наблюдается повышение

твердости с увеличением толщины слоев, когда вклад межфазного взаимодействия минимизируется (рис. 5,а). Причиной сравнительно высокой твердости наименьших по толщине слоев (в покрытиях, полученных при непрерывном вращении) может быть размерный эффект или образование некогерентной (с разным типом кристаллических решеток) межфазной границы в слоях.

Образование низших фаз в обеих системах при меньшем давлении (при содержании азота в покрытии не более 17 ат.%) приводит к сильному падению твердости (см. рис. 5,б), что связано с наличием большого числа вакансий в азотной подрешетке при сильнонеравновесном состоянии покрытия в таком случае.

Испытания адгезионной прочности покрытий с наименее тонкими слоями, в которых ожидался наибольший размерный эффект повышения твердости, зафиксировали (рис. 6) достаточно равномерное изменение характеристик при росте нагрузки на индентор, износ покрытия происходит без образования лавинных сколов, что подтверждает, в частности, характер кривой акустической эмиссии. Коэффициент трения по мере износа при этом изменяется от 0,18 до 0,36.

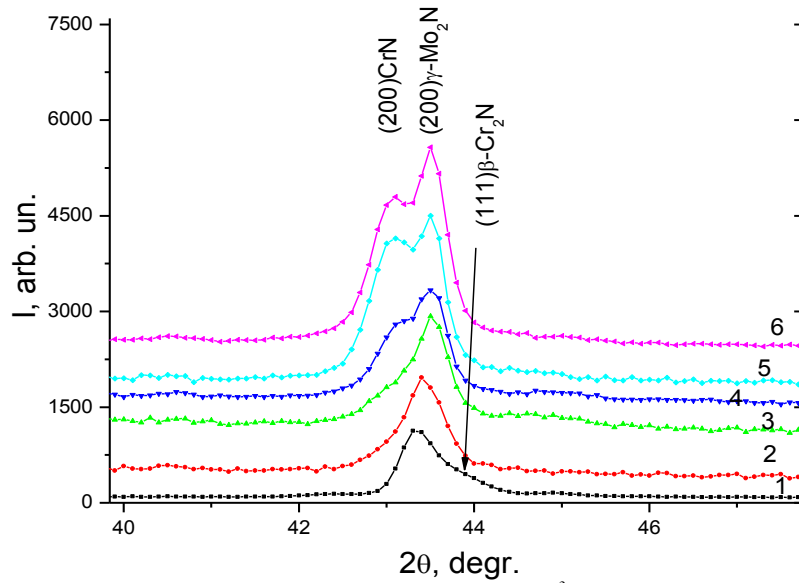


Рис. 4. Участки спектров покрытий, полученных при $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Торр и $U_s = -300$ В при толщинах слоев: около 7 нм – непрерывный режим (1); около 12 нм (2); 25 нм (3); 50 нм (4); 100 нм (5); 200 нм (6)

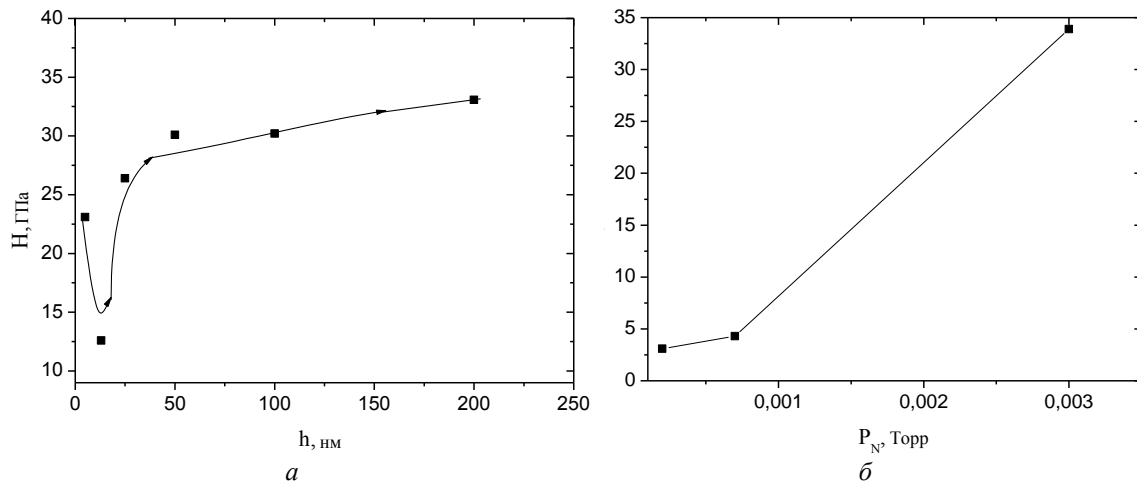


Рис. 5. Зависимости твердости покрытий от толщины слоев (а) и давления (б); осаждение при $U_s = -300$ В

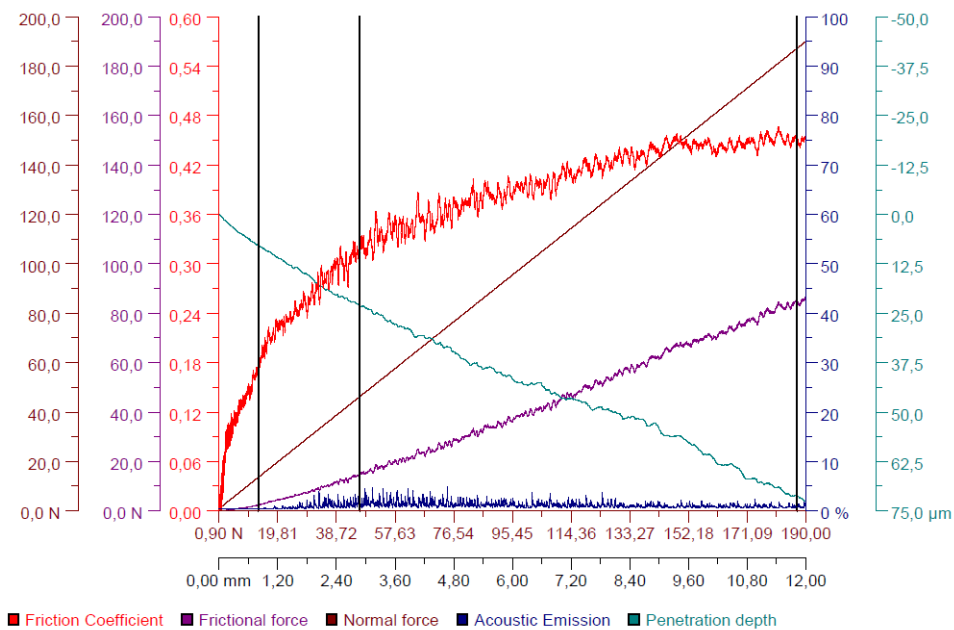


Рис. 6. Результаты склерометрии покрытий толщиной около 5 нм

Пластичный и равномерный характер износа позволяет получить высокие значения параметров когезионного и адгезионного разрушений покрытия ($L_{c1} = 13,56$ Н, $L_{c2} = 46,3$ Н, $L_{c3} = 187,17$ Н). Равномерность износа хорошо иллюстрируют изображе-

ния дорожек износа (рис. 7), данное свойство покрытия можно связать с пластификацией и повышением прочности при переходе на наноразмерный уровень структурных составляющих.

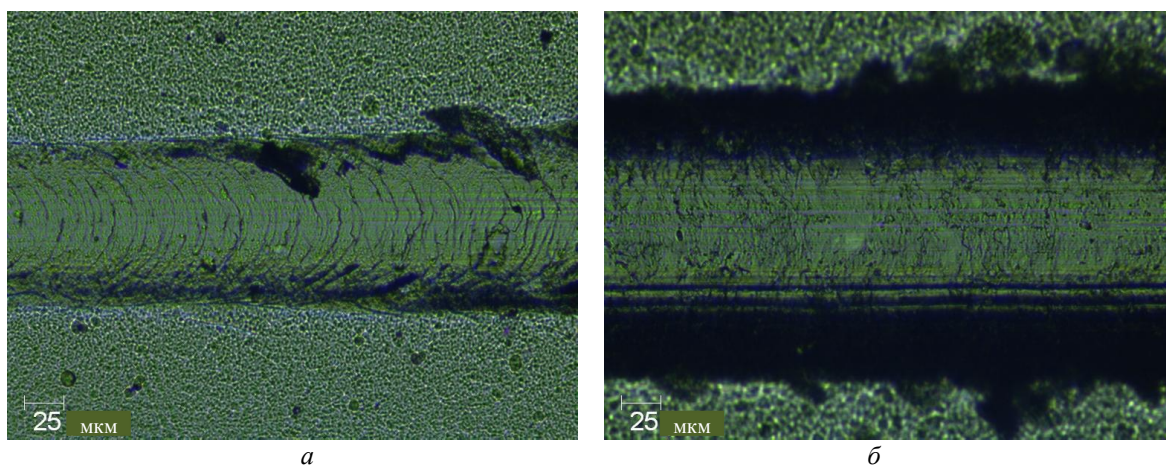


Рис. 7. Дорожки износа в области нагрузок критических точек L_{c1} (а) и L_{c2} (б) для MoN/CrN-покрытия с толщиной около 5 нм, полученного при непрерывном вращении при $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Торр и $U_s = -300$ В

ВЫВОДЫ

Большой отрицательный постоянный потенциал смещения (-150 и -300 В) при осаждении нитридов с относительно невысокой теплотой образования (системы Mo-N и Cr-N) приводит к образованию в тонких нанометровых слоях низших азотных фаз.

Давление рабочей атмосферы при осаждении существенно влияет на фазово-структурное состояние покрытий. Понижение давления приводит к недостатку азота в покрытии по сравнению со стехиометрическим составом, что сопровождается неустойчивостью фазово-структурного состояния покрытия и резким падением его твердости.

Увеличение толщины слоев до 100 нм и более приводит к повышению твердости и адгезионной прочности, что вызвано уменьшением удельного вклада неустойчивых границ.

Приемлемая твердость тонких (менее 10 нм) покрытий может быть обусловлена наноразмерными эффектами, обеспечивающими высокую адгезионную стойкость и равномерный износ покрытий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Nanostructured coatings* / Edited by: Cavaleiro, Albano, De Hosson, Jeff Th.M. Springer-Verlag, 2006, 648 p.
2. P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens. Microstructural design of hard coatings // *Progress in Materials Science*. 2016, v. 51, p. 1032-1114.
3. O.V. Sobol'. Control of the Structure and Stress State of thin films and coatings in the process of their preparation by ion-plasma methods // *Physics of the Solid State*. 2011, v. 53, N 7, p. 1464-1473.
4. O.V. Sobol', O.N. Grigorjev, Yu.A. Kunitsky, S.N. Dub, A.A. Podtelezchnikov, A.N. Stetsenko. Peculiarities of Structure State and Mechanical Characteristics in ion-Plasma Condensates of Quasibinary System

Borides W_2B_5 - TiB_2 // *Science of Sintering*. 2006, v. 38, p. 63-72.

5. P.A. Андреевский. Влияние облучений на свойства наноматериалов // *Физика металлов и металлургия*. 2010, т. 110, с. 243-254.

6. R.A. Andrievski. Behavior of radiation defects in nanomaterials // *Review on Advanced Materials Science*. 2011, v. 29, p. 56-67.

7. F. Lomello, F. Sanchette, F. Schuster, M. Tabarant, A. Billard. Influence of bias voltage on properties of AlCrN coatings prepared by cathodic arc deposition // *Surf. & Coat. Tech.* 2013, v. 224, p. 77-81.

8. Z.H. Xie, M. Hoffman, P. Munroe, R. Singh, A. Bendavid, P.J. Martin. Microstructural response of TiN monolithic and multilayer coatings during microscratch testing // *Journal of Materials Research*. 2007, v. 22, N 8, p. 2312-2318.

9. K. Lukaszowicz, L.A. Dobrzański, A. Zarychta, L. Cunha. Mechanical properties of multilayer coatings deposited by PVD techniques onto the brass substrate // *J. of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2006, v. 15, N 1-2, p. 47-52.

10. R. Krause-Rehberg, A. D. Pogrebnik, V.N. Borisyuk, et al. Analysis of local regions near interfaces in nanostructured multicomponent (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N coatings produced by the cathodic-arc-vapor-deposition from an arc of an evaporating cathode // *Physics of Metals and Metallography*. 2013, v. 114, N 8, p. 672-680.

11. Juergen M. Lackner, Wolfgang Waldhauser, Lukasz Majo, Marcin Kot. Tribology and Micromechanics of Chromium Nitride Based Multilayer Coatings on Soft and Hard Substrates // *Coatings*. 2014, N 4, p. 121-138.

12. А.Г. Гугля, И.М. Неклюдов. Покрытия на базе нитрида хрома. Опыт создания и исследования // *Успехи физ. мет.* 2005, №6, с. 197-232.

13. A. Gilewicz, B. Warcholinski. Tribological properties of CrCN/CrN multilayer coatings // *Tribology International*. 2014, v. 80, p. 34-40.
14. M. Ertas, A.C. Onel, G. Ekinici, et al. Investigation of VN/TiN Multilayer Coatings on AZ91D Mg alloys // *International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*. 2015, v. 9, N 1, p. 53-57.
15. H.C. Barshilia, K.S. Rajam. Deposition of TiN/CrN hard superlattices by reactive d.c. magnetron sputtering // *Bull. Mater. Sci.* 2013, v. 26, N 2, p. 233-237.
16. M.S. Konchady, S. Yarmolenko, D.M. Pai, J. Sankar. Nanoindentation, Nanoscratch, and Wear Studies on Nanoscale Multilayer TiN/CrN Coatings // *ASME 2009 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. 2009, v. 14, p. 55-59.
17. O.V. Sobol', A.A. Andreev, V.A. Stolbovoi, V.E. Fil'chikov. Structural-phase and stressed state of vacuum-arc-deposited nanostructural Mo-N coatings controlled by substrate bias during deposition // *Technical Physics Letters*. 2012, v. 38, N 2, p. 168-171.
18. O.V. Sobol', A.A. Andreev, S.N. Grigoriev, et al. Physical characteristics, structure and stress state of vacuum-arc tin coating, deposition on the substrate when applying high-voltage pulse during the deposition // *Problems of Atomic Science and Technology*. 2011, N 4(74), c. 174-177.

Статья поступила в редакцию 02.11.2015 г.

ВПЛИВ ВИСОКОВОЛЬТНОГО ПОСТІЙНОГО ПОТЕНЦІАЛУ ЗМІЩЕННЯ НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОШАРОВОГО КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ MoN/CrN З РІЗНОЮ ТОВЩИНОЮ ШАРІВ

S.S. Grankin, V.M. Beresnev, O.V. Sobol', S.V. Lytovchenko, V.A. Stolbovoy, D.O. Kolesnikov, A.O. Meylekhov, G.O. Postelnyk, I.N. Toryanik

Досліджено вплив високовольтного постійного потенціалу зміщення, тиску азотної атмосфери і товщини шарів на фазовий і елементний склад, структуру і механічні властивості композиційних багатошарових покриттів CrN/MoN, отриманих вакуумно-дуговим випаром в атмосфері азоту. Встановлено, що при зменшенні товщини шарів від 200 до 15 нм при практично незмінному фазовому складі твердість знижується з 34 до 13 ГПа, що можна зв'язати з підвищенням питомого внеску нерівноважних меж. При меншій товщині шарів, близько 5 нм, відбувається збільшення твердості, а адгезійна міцність досягає високого значення (187,17 Н) критичної точки руйнування покриття. Обговорено можливі механізми зафіксованого підвищення механічних властивостей покриття.

INFLUENCE OF HIGH-VOLTAGE CONSTANT POTENTIAL BIAS ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF MoN/CrN MULTILAYER COMPOSITE WITH DIFFERENT LAYER THICKNESS

S.S. Grankin, V.M. Beresnev, O.V. Sobol', S.V. Lytovchenko, V.A. Stolbovoy, D.A. Kolesnikov, A.A. Meylekhov, A.A. Postelnyk, I.N. Toryanik

Influence of high-voltage constant potential bias, pressure of nitrogen atmosphere, and thickness of layers on the phase and elemental composition, structure and mechanical properties of the composite multilayer coatings CrN/MoN, which were prepared by the nitrogen vacuum-arc evaporation in atmosphere, was studied. It was determined that when the layer thickness is reduced from 200 to 15 nm at almost invariable phase the structural hardness decreases from 34 GPa to 13 GPa what may be accounted for increase of the specific contribution of nonequilibrium at boundaries. When the layers thickness is smaller, e.g. of about 5 nm, the hardness increases, and adhesion strength reaches (187.17 H) of the coating destruction critical point. Some possible mechanisms of the fixed increase of the coating mechanical properties are considered.