

# ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУР И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ (Ti-Zr-Cr-Nb)N

Д.К. Ескермесов<sup>1)</sup>, С.В. Плотников<sup>1)</sup>, А.Д. Погребняк<sup>2)</sup>, Н.К. Ердыбаева<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>ВКГГУ им. Д. Серикбаева, 070004, Усть-Каменогорск, Казахстан, [didar.eskermesov@mail.ru](mailto:didar.eskermesov@mail.ru)

<sup>2)</sup>Сумский государственный университет, 40000, Суммы, Украина, [alexpr@i.ua](mailto:alexpr@i.ua)

Исследованы структуры и физико-механические свойства многокомпонентных наноструктурных нитридных покрытий (Ti-Zr-Cr-Nb)N, полученных методом вакуумно-дугового осаждения. Толщина покрытий составляет 6.2 мкм, значения твердости и нагрузки на индентор, обусловливающей напряжения, превышающие когезионную прочность покрытия, –  $H = 43.7$  ГПа и  $L_c = 62.06$  Н соответственно. В покрытиях идентифицированы структуры, состоящие из трех фаз внедрения с кубической, гексагональной и тетрагональной решетками. Размеры нанокристаллитов составляют от 4 до 7.3 нм. Приведены результаты растровой и просвечивающей электронной микроскопии (РЭМ и ПЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) и рентгеноструктурного анализа (РСА).

## Введение

Увеличение сроков эксплуатации промышленного оборудования, деталей установок, машин, режущего, сверлящего и других обрабатывающих инструментов всегда было актуальной задачей науки и техники. Во время усиленной экономики ресурсов и перехода на энергосберегающие технологии данный вопрос становится еще более острым. В процессе работы вышеупомянутых изделий наиболее сильной нагрузке, физико-механическому, химическому и термическому воздействию подвергается поверхностный слой. Одним из способов защиты и улучшения различных свойств поверхности является ее модификация с помощью формирования покрытий из наноструктурированных материалов. Актуальным является нанесение покрытий при помощи вакуумно-дугового осаждения, так как широкое распространение данного метода в производстве позволяет внедрять результаты исследований в изготовление продукции различного функционального назначения [1, 2].

Одними из наиболее изученных и широко используемых являются покрытия из нитридов, карбидов и карбонитридов титана толщиной 5–10 мкм. Однако возможности повышения твердости и пластичности поверхностного слоя при нанесении простых нитридов практически исчерпаны, поскольку уже при температурах в 400–500°C карбиды и нитриды титана термически нестабильны.

Значительный интерес вызывают в последнее время наноструктурные покрытия сложного элементного и фазового состава, поскольку комбинации различных элементов позволяют использовать лучшие свойства двух или нескольких металлов и их нитридов [3].

Цель исследования заключалась в изучении влияния параметров осаждения многокомпонентных покрытий (Ti-Zr-Cr-Nb)N на элементный и фазовый состав защитного слоя, а также его механические характеристики.

## Материалы и методы исследования

В вакуумно-дуговой установке Булат-6 в среде молекулярного азота на полированную поверхность подложек (материал: сталь 45, кремний) осаждали защитные покрытия толщиной ~ 6,2

мкм. Испаряемый материал представлял собой цельнолитый катод (состав, % (ат.): Cr – 37.39, Zr – 27.99, Nb – 22.30, Ti – 12.32), изготовленный методом электронно-лучевого плавления. В табл. 1 приведены физико-технологические параметры осаждения покрытий.

Таблица 1. Параметры получения покрытий на основе системы (Ti-Zr-Cr-Nb)N.

Серия	Испаряемый материал	$I_a$ , А	$p$ , Па	$U_{cm}$ , В
1	Zr, Ti, Cr, Nb	110	0.3	-100
2			0.7	-100
3			0.3	-200
4			0.7	-200
5*			0.7	-200

Применение импульсной стимуляции в процессе формирования покрытий серии 5\* позволяет усилить энергию ионно-плазменного потока, что приводит к улучшению адгезии пленки к подложке и дает возможность получить более дисперсную структуру покрытия.

Морфологию поверхности покрытий изучали с помощью сканирующих электронных микроскопов JEOL JSM-6610 LV и FEI Quanta 600 FEG. Элементный анализ поверхности покрытия проводили с помощью энергодисперсионного анализатора X-Max Silicon Drift Detector, встроенного в (РЭМ) JEOL JSM-6610 LV. Структура и фазовый состав материала покрытий исследовали методом рентгеноструктурного анализа (ДРОН-4) в  $CuK\alpha$ -излучении. Прямые исследования структуры полученных покрытий (Ti-Zr-Cr-Nb)N были проведены с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100.

Микротвердость покрытий измеряли автоматизированным твердомером AFFRI DM-8 по методу Виккерса. Отпечатки были сделаны на расстоянии 1,0 мм друг от друга. Для каждого образца было проведено по 10 измерений. Для исключения влияния капельной составляющей и шероховатости поверхности на точность измерений перед проведением исследований покрытия были отполированы.

Для оценки когезионной прочности использовали скретч-тестер REVETEST (CSM Instruments). Царапины были сделаны на покрытиях при непрерывном увеличении значений нагрузки

сферического алмазного индентора Rockwell C с радиусом кривизны 200 мкм и регистрацией таких параметров, как акустическая эмиссия, коэффициент трения и глубина проникновения индентора. Фиксировали следующие основные критические нагрузки по изменению кривых зависимости коэффициента трения и акустической эмиссии от нагрузки скрайбирования:  $L_{c1}$  – характеризует момент появления первой шевронной трещины;  $L_{c2}$  – момент появления шевронных трещин;  $L_{c3}$  – разрушение носит когезионно-адгезионный характер;  $L_{c4}$  – локальное отслаивание участков покрытия;  $L_{c5}$  – пластичное истирание покрытия до подложки.

### Результаты и их обсуждение

Согласно результатам растровой электронной микроскопии, вакуумно-дуговая конденсация многокомпонентной системы имеет ряд особенностей в формировании морфологии поверхности. На рис. 1а представлено РЭМ-изображение одного из полученных покрытий (серия 1).

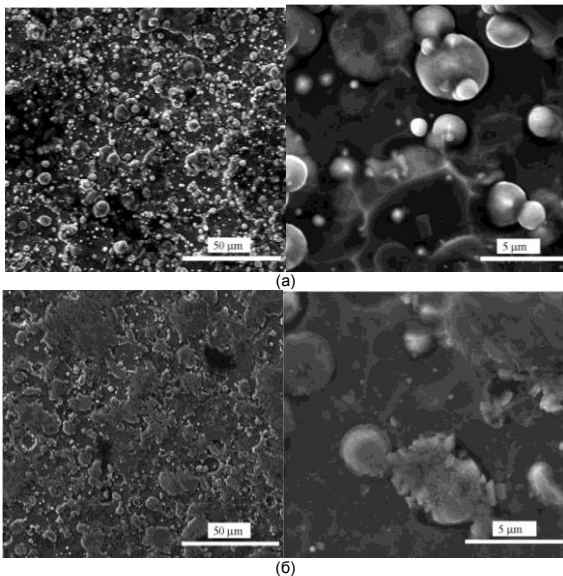


Рис. 1. РЭМ-изображение покрытий (Ti–Zr–Cr–Nb)N: серия 1 (а) и 4 (б).

Основу его матрицы составляют ячейки, подобные ячейкам на поверхности вакуумно-дуговых покрытий. Кроме этого, покрытие состоит также из округлых включений капельной фракции до 6 мкм в диаметре. Повышение давления азота до 0,7 Па в процессе осаждения не вносит особых изменений в морфологию поверхности. А вот повышение температуры осаждаемого потока при помощи потенциала смещения ( $U_{см} = -200$  В) значительно снижает концентрацию капельной фракции на поверхности (см. рис. 1б). Вероятно, фокусировка пучка заряженных частиц активирует процесс очистки поверхности от более мелких фракций, а его нагревание позволяет формировать однородный защитный слой.

Интегральный элементный анализ показал, что матрицу приповерхностной области покрытия составляют Zr, Ti, Cr и Nb (рис. 2, табл. 2). Нали-

чие на спектрах пиков азота связано с составом газовой атмосферы вакуумно-дугового источника.

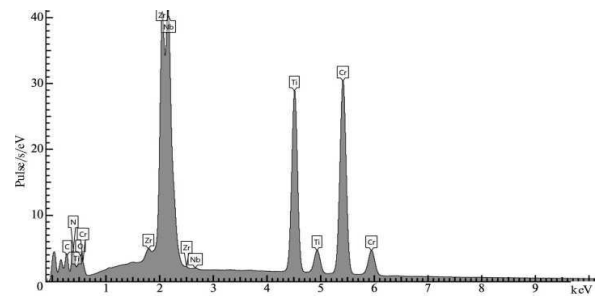


Рис. 2. Интегральный элементный состав покрытий (Ti–Zr–Cr–Nb)N.

Таблица 2. Элементный анализ покрытий.

Се- ри- я	Концентрация, % (ат.)							При- ме- си
	Ti	Zr	Cr	Nb	N	C	O	
1	10.21	6.63	15.22	4.96	18.70	38.29	5.42	0.57
2	12.30	8.48	16.92	6.17	22.32	27.35	6.46	-
3	11.27	8.03	18.23	7.48	23.20	31.79	-	-
4	10.40	7.81	11.00	6.73	22.66	35.63	5.37	0.39

Большое содержание углерода на поверхности образца можно объяснить сложностью в распознавании таких элементов, как C, N, O, методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии из-за схожести их электронной структуры. Посчитав энергию  $E$  излучения  $K_{\alpha}$  для некоторых элементов, определив разницу между ними и сопоставив с разрешающей способностью анализатора, можно сделать выводы относительно верности полученных результатов. Согласно расчетам разница между энергиями излучения  $\Delta E$  при определении элемента с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии составляет 112,2 эВ для C и N, 132,6 эВ для N и O, 805,8 эВ для Zr и Nb. Так как разница между энергиями излучения от элементов C, N и O меньше разрешающей способности анализатора, то точно определить соотношение между этими элементами в покрытии невозможно. Вполне вероятно, что кислород в покрытии практически отсутствует, а считать причиной его появления на спектре можно процессы диффузии атомов кислорода в состав поверхности из воздушной атмосферы. Концентрация азота должна быть несколько выше за счет уменьшения концентрации углерода.

Исходя из неоднородного контраста включений на РЭМ-изображениях (см. рис. 1), капельные фракции имеют разный по стехиометрии элементный состав. Согласно полученным картам распределения элементов (рис. 3), основой этих включений являются цирконий, ниобий и азот. Отметим также, что Nb и Zr практически дублируют свое расположение на карте элементов и, в основном, составляют матрицу включений капельных фракций. Причиной такого распределения является высокая температура плавления обоих элементов и практически одинаковая работа выхода электронов с поверхности металла ( $A_{вых}(Nb) = 3.99$  эВ,  $A_{вых}(Zr) = 3.96-4.16$  эВ). Со-

гласно расчетам, разница в энергиях излучения циркония и ниобия в несколько раз больше порога разрешающей способности анализатора ЭДС, что позволяет точно распознать упомянутые элементы. Поэтому наличие капельных фракций из Nb и Zr вполне возможно (светлые шарики на рис. 1, а).

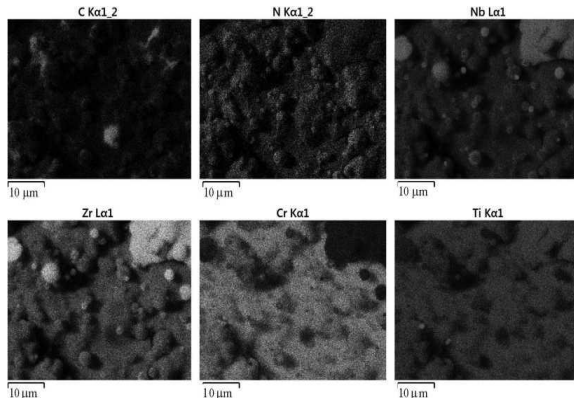


Рис. 3. Карты распределения элементов на поверхности образца серии 1.

Титан и азот имеют одинаково равномерный характер распределения по всей поверхности покрытия (см. рис. 3), а концентрация хрома значительно ниже в областях, где преобладает ниобий. Также видно, что распределение углерода не по всей поверхности повторяет распределение азота, следовательно, это не ошибка измерений.

Результаты электронной микроскопии и дифракционных исследований (рис. 4) указывают на то, что в процессе конденсации системы переходных металлов Ti–Zr–Cr–Nb формируется покрытие на основе мелкодисперсной структуры.

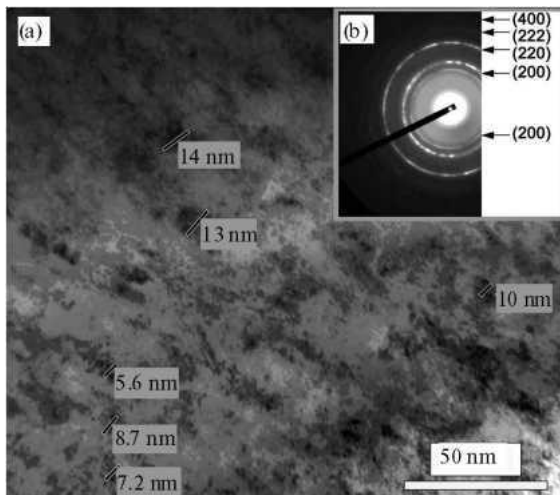


Рис. 4. Изображение покрытия (Zr–Ti–Cr–Nb)N, полученного с помощью ПЭМ: светлопольное изображение (а), микродифракционная картина (б).

На электронограммах наблюдаются кольца, которые принадлежат ГЦК-фазе. В ее узлах располагаются металлические атомы циркония, хрома, титана и ниобия. Такая смесь элементов образует твердый раствор, в октаэдрических меж-

доузлиях решетки которого располагаются элементы внедрения – N, O, C.

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа (рис. 5), к основным фазам в составе покрытия можно отнести интерметаллидное соединение системы Zr–Cr. На рентгенограммах четко проявляются все дифракционные максимумы, соответствующие низкотемпературной фазе  $\beta$ -ZrCr<sub>2</sub>(P6<sub>3</sub>/mmc) с параметрами решетки  $a = 0.506$  нм,  $c = 0.828$  нм ( $a_{\text{таб}} = 0.5089$  нм,  $c_{\text{таб}} = 0.8279$  нм, 06-0613, БД PCDFWIN). Подобно результатам электронной микроскопии, на спектрах рентгеновского излучения также выделяются линии, которые соответствуют кубической гранецентрированной решетке типа NaCl.

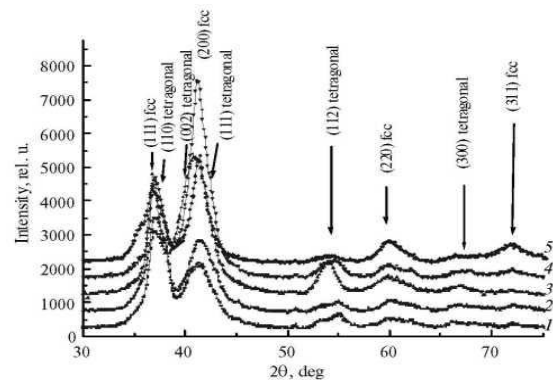


Рис. 5. Спектры рентгеновского излучения на образцах серий 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5).

Исходя из анализа диаграмм фазовых состояний для системы Ti–Zr–Cr–Nb–N, можно предположить, что в составе покрытия могут присутствовать твердые растворы Ti–Zr, Cr–Ti и Cr–Nb [11]. Осаждение пленок в среде молекулярного азота и элементный анализ поверхности покрытий предполагает образование нитридных соединений (Ti, Zr, Cr, Nb)N.

Фазовый анализ указывает на наличие ГЦК-фазы TiN ( $a = 0.243$  нм,  $a_{\text{табл}} = 0.244$  нм [4]) и тетрагональной модификации Cr<sub>2</sub>N. При увеличении в покрытии содержания хрома на дифракционных спектрах возрастают дифракционные максимумы от тетрагональной фазы типа Cr<sub>2</sub>N (тригональная решетка (пространственная группа R31m), с параметрами  $a = 0.4800$  нм и  $c = 0.4472$  нм [5]) с большим периодом из-за повышенного содержания азота (сравним спектры 1–2 и 3–4).

Определенные для кристаллитов с ГЦК-решеткой период и размер областей упорядочения (кристаллитов) приведены в таб. 3.

Таблица 3. Размер кристаллитов  $L$  и период решетки для фазы с ГЦК-решеткой.

Параметр	Серия				
	1	2	3	4	5
$L$ , нм	5.2	4.5	5.1	6.9	7.3
Период решетки, нм	0.4365	0.4359	0.441	0.4381	0.4371

Таким образом, в процессе осаждения формируется трехфазная структура фаз внедрения с

кубической, гексагональной и тетрагональной кристаллическими решетками. Размер кристаллитов в более сложной тетрагональной решетке, определенный для серий 3 и 4 составил ~ 5 нм.

Результаты проведенных измерений микротвердости для покрытий системы (Ti-Zr-Cr-Nb) следующие: 1 – 34.1 ГПа, 2 – 35.8 ГПа, 3 – 39.2 ГПа, 4 – 43.1 ГПа, 5 – 43.7 ГПа. Рост микротвердости наблюдается у покрытий с большими размерами кристаллитов, но полученных при повышении (до 0,7 Па) давления азота, увеличении (до –200 В) потенциала смещения и применении импульсной стимуляции.

На рис. 6 приведена кривая изменения коэффициента трения  $\mu$  при перемещении алмазного индентора по поверхности покрытия (Ti-Zr-Cr-Nb)N (образец 4), а также кривая изменения сигнала акустической эмиссии (АЕ).

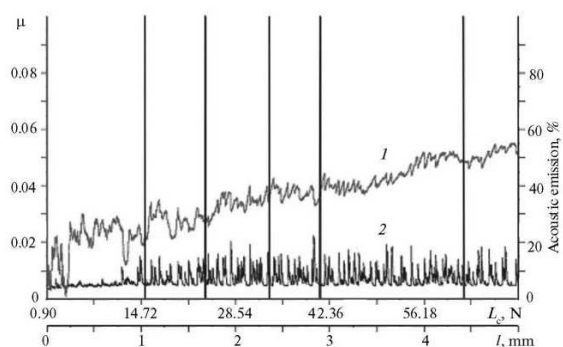


Рис. 6. Зависимость коэффициента трения (1) и акустической эмиссии (2) от нагрузки  $L_c$  и пути скрайбирования  $l$  для образца серии 4.

Как видно из полученных данных, условно процесс разрушения покрытия при царапании алмазным индентором можно разделить на несколько стадий.

Сравнительный анализ свидетельствует о том, что покрытия при царапании стираются, но не отслаиваются, т. е. имеет место когезионное разрушение, связанное с пластической деформацией и образованием усталостных трещин в материале покрытия.

По результатам измерений нагрузка на индентор, обуславливающая напряжения, превышающие когезионную прочность, составляет  $L_c = 62.06$  Н.

## Заключение

Результаты исследований представляют собой новый шаг в решении задачи создания защитных покрытий на основе многокомпонентных систем, структурно-фазовые характеристики которых дают возможность повысить эксплуатационные качества разных изделий, работающих при высоких температурах, нагрузках и темпах износа.

В процессе осаждения указанных систем формируется трехфазная структура с кубической, гексагональной и тетрагональной кристаллическими решетками.

Твердость полученных покрытий (Zr-Ti-Cr-Nb)N меняется в зависимости от условий осаждения материала и полученного вследствие структурно-фазового состава. Максимальные значения твердости были выявлены у покрытий с наибольшими размерами кристаллитов, полученных при высоких значениях давления азота в камере и потенциала подложки. При осаждении покрытия с максимальной ( $H=43.7$  ГПа) твердостью использовали импульсную стимуляцию. Значения нагрузки на индентор, обуславливающие формирование напряжений, превышающих когезионную прочность покрытия, составили  $L_c = 62.06$  Н.

## Список литературы

1. Kim GwangSeok, Kim BomSok, Lee SangYul, Hahn JunHee. Structure and mechanical properties of Cr-Zr-N films synthesized by closed field unbalanced magnetron sputtering with vertical magnetron sources // *Ibid.* 2005. V. 200. № 5–6. P. 1669–1675.
2. Pogrebnjak A. D., Danilionok M. M., Uglov V. V. et al. Nanocomposite protective coatings based on Ti-N-Cr/Ni-Cr-B-Si-Fe, their structure and properties // *Vacuum*. 2009. V. 83 (SUPPL. 1). P. S235–S239.
3. Lee Jyh-Wei, Chang Shih-Tien, Chen Hsien-Wei. et al. Microstructure, mechanical and electrochemical properties evaluation of pulsed DC reactive magnetron sputtered nanostructured Cr-Zr-N and Cr-Zr-Si-N thin films // *Surf. Coat. Technol.* 2010. V. 205. № 5. P. 1331–1338.
4. Pogrebnjak A. D., Beresnev V. M., Bondar O. V. et al. The effect of nanolayer thickness on the structure and properties of multilayer TiN/MoN coatings // *Techn. Phys. Lett.* 2014. V. 40. № 3. P. 215–218.
5. Pogrebnjak A. D., Beresnev V. M. Nanocoatings Nanosystems Nanotechnologies. Oak Park, IL: Bentham Sci. Publ., 2012. 147 p.

## STUDYING OF THE STRUCTURE AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF MULTIELEMENT NITRIDE COATING BASED ON (TI-ZR-CR-NB)N

D.K. Yeskermessov<sup>1</sup>, S.V. Plotnikov<sup>1</sup>, A.D. Pogrebnjak<sup>2</sup>, N.K. Erdybaeva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>D. Serikbayev EKSTU, 070004, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan, didar.eskermessov@mail.ru

<sup>2</sup>Sumy state university, 40000, Sumy, Ukraine, alexp@i.ua

Structure and properties of multicomponent nanostructured (Zr-Ti-Cr-Nb)N coatings obtained by vacuum arc deposition were investigated. Coatings thickness reached 6.2  $\mu\text{m}$ , hardness and cohesive strength were  $H = 43.7$  GPa and  $L_c = 62.06$  N respectively. Structure formation of the three interstitial phases with cubic, hexagonal and tetragonal lattices in coatings was observed. Nanocrystallites sizes ranged from 4 to 7.3 nm. Also the results of SEM, TEM, EDS and XRD are shown in the paper.