

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОСАЖДЕНИЯ НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ (TiAlCrY/Zr)N ПОКРЫТИЙ

К.В. Смирнова¹⁾, А.Д. Погребняк¹⁾, И.В. Шелест¹⁾, В.Б. Лобода^{1), 2)}, В.А. Столбовой³⁾

¹⁾Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова 2, 40007 Сумы, Украина, kateryna.v.smyrnova@gmail.com, alexp@i.ua, brilexxx23@gmail.com

²⁾Сумский национальный аграрный университет,

ул. Герасима Кондратьева 160, 40021 Сумы, Украина, loboda-v@i.ua

³⁾Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт", ул. Академическая 1, 61108 Харьков, Украина, stolbovoy@kipt.kharkov.ua

Нанокристаллические многослойные (TiAlCrY/Zr)N покрытия были получены методом вакуумно-дугового осаждения. В работе исследовалось влияние количества бислоев и изменения их толщины на фазовый и элементный состав. Потенциал смещения на подложке для всех серий образцов был -200 В, а парциальное давление азота – 0.4 Па. С уменьшением толщины бислоев наблюдалась тенденция к увеличению концентрации азота и уменьшению содержания остальных элементов. Все серии покрытий состояли из двух фаз с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой типа NaCl – ZrN и твердого раствора (Ti,Al,Cr)N. Однако при уменьшении толщины бислоев заметно повышение интенсивности пиков плоскостей (111) и снижение интенсивности рефлексов (200). Также увеличение количества бислоев привело к увеличению кристаллитов (Ti,Al,Cr)N фазы и незначительному уменьшению их размеров для ZrN.

Ключевые слова: микроструктура; вакуумно-дуговое осаждение; многослойное покрытие; фазовый анализ; элементный состав.

EFFECT OF THE DEPOSITION PARAMETERS ON ELEMENTAL COMPOSITION AND STRUCTURAL-PHASE STATE OF MULTILAYER (TiAlCrY/Zr)N COATINGS

Kateryna Smyrnova¹⁾, Alexander Pogrebnyak¹⁾, Igor Shelest¹⁾, Valerii Loboda^{1), 2)}, Vyacheslav Stolbovoy³⁾

¹⁾Sumy State University, 2 Rymyskogo-Korsakova Str., 40007 Sumy, Ukraine,

kateryna.v.smyrnova@gmail.com, alexp@i.ua, brilexxx23@gmail.com

²⁾Sumy National Agrarian University, 160 Herasym Kondratiev Str., 40021 Sumy, Ukraine, loboda-v@i.ua

³⁾National Science Center Kharkiv Institute of Physics and Technology,

1 Akademicheskaya Str., 61108 Kharkiv, Ukraine, stolbovoy@kipt.kharkov.ua

Nanocrystalline multilayer (TiAlCrY/Zr)N coatings were deposited by the vacuum arc evaporation method. The effect of the number of bilayers (their thickness) on the phase and elemental composition of three series of samples was studied. The substrate bias potential during the deposition process was -200 V, and the partial pressure of nitrogen — 0.4 Pa. With a decrease in the thickness of bilayers, a tendency towards an increase in the concentration of nitrogen and a decrease in the content of the remaining elements was observed. All series of coatings consisted of two phases with a face-centered cubic (fcc) structure of the NaCl-type – zirconium nitride and solid solution (Ti,Al,Cr)N. However, with a decrease in the thickness of the bilayers, the intensity of peaks from the [111] planes increased and the intensity of [200] reflections noticeably decreased. An increase in the number of bilayers led to an increase in crystallites of (Ti,Al,Cr)N phase from 8.4 to 9.8 nm and a slight decrease in their size in zirconium nitride structure from 8.0 to 7.6 nm. The same dependency was observed with respect to the lattice parameters of these phases.

Keywords: microstructure; vacuum-arc deposition; multilayer coating; phase analysis; elemental composition.

Введение

Для изготовления основных деталей, применяемых во всех областях промышленности, используют металлы и их сплавы [1–3]. Например, они незаменимы в производстве автомобилей, ракет, космических аппаратов, самолетов, инструментов для обработки различных материалов, медицинских инструментов и приборов [4, 5]. Однако зачастую экстремальные условия эксплуатации приводят к быстрому износу металлов и сплавов, с которых они сделаны. Для продления срока службы различных деталей и инструментов успешно используют метод нанесения на их поверхность защитного покрытия. Одной из основных причин разрушения металлических частей приборов и машин является процесс трения. Использование защитных покрытий помогает решить сразу две пробле-

мы – позволяют снизить стоимость детали, так как достаточно покрыть только ее поверхность, а также пропадает необходимость в использовании смазки, которая загрязняет окружающую среду [6]. Исследования показывают, что использование нитридных покрытий успешно позволяет справляться с поставленными задачами.

Последнее время все большее внимание уделяется нитридным покрытиям с многослойной архитектурой благодаря их высоким механическим и трибологическим характеристикам. Чередование двух слоев, которые имеют разные свойства, позволяет создать покрытие с уникальными характеристиками.

Анализ литературы показал, что TiAlCrYN покрытия демонстрируют высокую стойкость к износу и коррозии, а также твердость в пределах от 25 до

30 ГПа [7, 8]. А исследования ZrN продемонстрировали, что он может способствовать расслаблению сжимающих напряжений, сдерживанию роста зерен и повышению сопротивления к окислению [9]. Поэтому TiAlCrYN и нитрид циркония были выбраны в качестве двух индивидуальных слоев для формирования многослойной структуры. Целью работы было исследование фазово-структурного состава многослойных (TiAlCrY/Zr)N покрытий с разным количеством бислоев для трибологических применений.

Детали эксперимента

Многокомпонентные (TiAlCrY/Zr)N покрытия наносились на подложки из нержавеющей стали вакуумно-дуговым методом на установке «Булат-6». В качестве катодов для осаждения использовались два катода – спеченный сплав и TiAlCrY (Ti – 57%, Al – 36%, Cr – 6%, Y – 1%) и чистый Zr. Каждый слой поочередно осаждали в атмосфере азота, парциальное давление которого в камере составляло 0.4 Па. Постоянный потенциал смещения, U_n , приложенный к подложке, составлял -200 В. Покрытия наносились с использованием потока нефильрованной плазмы, ток дуги составлял 85 А, а ток фокусирующей катушки – 0.4 А. Было получено три серии покрытий, которые отличались количеством бислоев и их толщиной: образцы серий 1, 2 и 3 состояли из 67, 133 и 264 бислоев (TiAlCrYN + ZrN), соответственно. Общее время осаждения покрытий всех серий составляло 1.5 часа, но время осаждения каждого индивидуального слоя отличалось: для серии 1, 2 и 3 оно составляло 40, 20 и 10 секунд, соответственно. Таким образом, толщина бислоев была наибольшей для покрытий из серии 1 и наименьшей для серии 3.

Анализ фазового состава проводился методом рентгеновской дифрактометрии в Cu-K α -излучении (1.54 Å) по геометрии Брэгга – Брентано на установке ДРОН-3М. 2 θ диапазон варьировался от 30° до 80° с шагом 0.05°. Для расшифровки дифракционных картин использовались таблицы международного центра дифракционных данных «Powder Diffraction File». Разделение сложных профилей дифракционных пиков на компоненты было выполнено с помощью программного пакета «HighScore Plus».

Морфология поверхности покрытий и элементный состав изучались при помощи сканирующих электронных микроскопов SEO-SEM Inspect S50-B и REMMA-102. Размеры кристаллитов рассчитывались по формуле Шеррера.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведено изображение морфологии поверхности, полученное с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ). На поверхности наблюдается обильное присутствие капельной фракции в виде макрочастиц с катодов. Данная ситуация характерна для всех серий (TiAlCrY/Zr)N многослойных покрытий, потому на рис. 1 приведено только РЭМ-изображение для образца серии 3. Подобная высокая степень шероховатости поверхности характерна для большинства вакуумно-

дуговых конденсатов, полученных из неразделенных потоков плазмы.

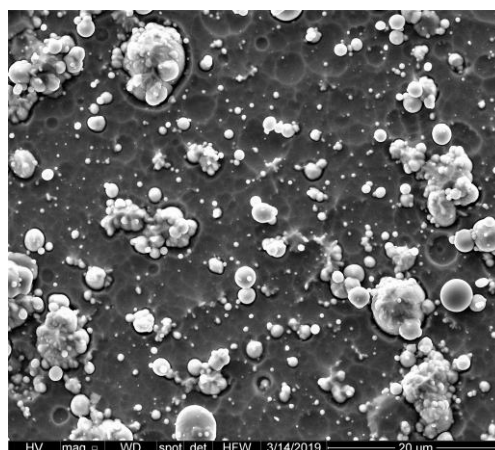


Рис. 1. Морфология поверхности многокомпонентных (TiAlCrY/Zr)N покрытий

Fig. 1. Surface morphology of the multicomponent (TiAlCrY/Zr)N coatings

Энергодисперсионный анализ спектров характеристического излучения от образцов показал, что с увеличением количества бислоев (уменьшением их толщины) концентрация азота возрастает на 19%, в то время как в отношении металлических элементов наблюдается обратная тенденция. Это может быть связано с тем, что при уменьшении времени на осаждение индивидуальных слоев покрытий более легкий азот быстрее занимает вакантные места в формируемой кристаллической решетке, по сравнению с другими атомами. Следует отметить, что изменения содержания Al, Ti и Cr наиболее значительны, так как они участвуют в формировании достаточно сложной структуры твердого раствора замещения, в котором атомы алюминия и хрома занимают места титана в гранцентрированной кубической (ГЦК) решетке TiN. Концентрация циркония изменилась только на 2,7%. Иттрий не был обнаружен ни в одной из серий покрытий, так как его концентрация была ниже предела разрешающей способности прибора.

Таблица 1. Элементный состав (TiAlCrY/Zr)N покрытий с разным количеством (толщиной) бислоев

Table 1. The elemental composition of (TiAlCrY/Zr)N coatings with different number (thickness) of bilayers

Элемент	Серия 1, ат%	Серия 2, ат%	Серия 3, ат%
Al	12.0	9.8	8.7
Ti	19.3	17.5	16.1
Cr	1.8	1.5	1.4
Y	-	-	-
Zr	26.7	26.0	26.0
N	40.2	45.2	47.8
Всего	100.0	100.0	100.0

Дифракционный структурный анализ (рис. 2) показал наличие слабых пиков от стальной подложки (ICDD 00-033-039) и формирование во всех сериях покрытий двух фаз – твердого раствора (Ti,Al,Cr)N и ZrN (ICDD 00-035-0753). Все фазы имели ГЦК структуру типа NaCl. При этом параметры кристал-

лических решеток фаз от серии 1 до серии 3 изменялись следующим образом: в твердом растворе наблюдалось увеличение – 0.4184 нм → 0.4186 нм → 0.41955 нм, а в нитриде циркония незначительное уменьшение данного параметра – 0.4588 нм → 0.4587 нм → 0.4584 нм. Характер изменения размеров кристаллитов d был аналогичен изменению параметров решеток. То есть, для (Ti,Al,Cr)N фазы значение d с увеличением количества бислоев возрастало с 8.4 до 9.8 нм, а для ZrN кристаллиты наоборот незначительно уменьшались от 8.0 до 7.6 нм.

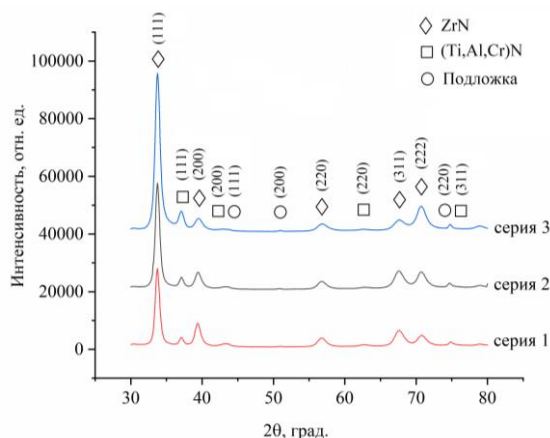


Рис. 2. Дифрактограммы (TiAlCrY/Zr)N покрытий с 67 (серия 1), 133 (серия 2) и 264 (серия 3) бислоями

Fig. 2. The X-ray diffraction spectra of (TiAlCrY/Zr)N coatings with 67 (series 1), 133 (series 2) and 264 (series 3) bilayers

С увеличением количества бислоев и, соответственно, уменьшением их толщины наблюдалось повышение интенсивности пиков плоскостей (111) при одновременном снижении интенсивности рефлексов в направлении [200]. Такое поведение текстуры роста связано с увеличением концентрации атомов азота. Формирование направления роста фаз в процессе осаждения покрытий определяется самой низкой свободной энергией, таким образом, при приближении концентрации N к 50% ориентация (111) оказывается наиболее выгодной.

Закключение

Методом вакуумно-дугового осаждения было получено 3 серии (TiAlCrY/Zr)N покрытий, которые

отличались количеством бислоев (толщиной), осажденных за одинаковое время. Во всех образцах формировалась двухфазная структура – (Ti,Al,Cr)N и ZrN. При уменьшении толщины бислоев покрытия обеднялись металлическими элементами, в то время как концентрация азота увеличивалась, что проявлялось усилением интенсивности пиков от плоскостей (111). При этом размеры кристаллитов для твердого раствора увеличивались на 17%, а для нитрида циркония уменьшались на 5%.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Украины в рамках государственных бюджетных тем № 0118U003579 и № 0119U100787.

Библиографические ссылки / References

1. Liu R., Wang Z., Sparks T., Liou F., Newkirk J. 13 - Aerospace applications of laser additive manufacturing. In: Brandt M, editor. Laser Additive Manufacturing. Woodhead Publishing; 2017. 351–371.
2. Koehler J.S. Attempt to Design a Strong Solid. *Physical Review B*. 1970; 2(2): 547–551.
3. Hashmi S. Comprehensive Materials Processing. 1st ed. Elsevier; 2014. 5634 p.
4. Makhlof A.S.H. Chapter 6 - Protective coatings for automotive, aerospace and military applications: current prospects and future trends. In: Makhlof ASH, editor. Handbook of Smart Coatings for Materials Protection. Woodhead Publishing; 2014. 121–131.
5. Celis J.-P., Prakash B. Surface Modification of Materials by Plasma Immersion Ion Implantation. In: Pauleau Y, editor. Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques. 1st ed. Elsevier Ltd.; 2006.
6. Huang P., Wen S. Ecological Tribology. In: Principles of Tribology. John Wiley & Sons, Ltd; 2017. 509–533.
7. Barshilia H.C., Acharya S., Ghosh M., Suresh T.N., Rajam K.S., Konchady M.S., et al. Performance evaluation of TiAlCrYN nanocomposite coatings deposited using four-cathode reactive unbalanced pulsed direct current magnetron sputtering system. *Vacuum* 2010; 85(3): 411–20.
8. Luo Q., Hovsepian P.Eh., Lewis D.B., Münz W.-D., Kok Y.N., Cockrem J., et al. Tribological properties of unbalanced magnetron sputtered nano-scale multilayer coatings TiAlN/VN and TiAlCrYN deposited on plasma nitrided steels. *Surface and Coatings Technology* 2005; 193(1): 39–45.
9. Maksakova O.V., Pogrebnjak A.D., Beresnev V.M. Features of Investigations of Multilayer Nitride Coatings Based on Cr and Zr. *Usp Fiz Met*. 2018; 19(2): 25–48.