

Влияние высокоэнтропийных составляющих нитридных слоев на содержание азота и твердость вакуумно-дуговых многослойных покрытий (TiN-Cu)/(AlNbTiMoVCr)N

В.М. Береснев¹, О.В. Соболев², С.В. Литовченко¹, У.С. Немченко¹, В.А. Столбовой³,
Д.А. Колесников⁴, А.А. Мейлехов², А.А. Постельник², П.В. Турбин^{1,5}, Л.В. Маликов^{1,5}

¹ Харьковський національний університет імені В.Н. Каразіна, пл. Свободи, 4, 61022 Харків, Україна

² Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», ул. Фрунзе, 21, 61002 Харків, Україна

³ Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут», ул. Академічеська, 1, 61108 Харків, Україна

⁴ Белгородський державний національний дослідницький університет, ул. Перемоги, 85, 308015 Белгород, Російська Федерація

⁵ Науковий фізико-технологічний центр МОН і НАН України, пл. Свободи, 6, 61022 Харків, Україна

(Получено 14.04.2016; опубликовано online 21.06.2016)

Используя методы элементного анализа, рентгеноструктурных исследований и измерения микротвердости, необходимые для проведения комплексных исследований по схеме: состав – структура – свойства, исследованы возможности структурной инженерии многослойных (TiN-Cu)/(AlNbTiMoVCr)N покрытий. Установлено, что введение второго слоя из высокоэнтропийного сплава даже при относительно малом содержании составляющих элементов (до 1 мас. %) сопровождается формированием фазы на основе ГЦК решетки твердого раствора. Переход от однослойных TiN-Cu покрытий к многослойной системе (TiN-Cu)/(AlNbTiMoVCr)N сопровождается повышением относительного содержания азота в покрытии и ростом твердости, достигающей 24,5 ГПа.

Ключевые слова: Многослойное покрытие (TiN-Cu)/(AlNbTiMoVCr)N, Содержание азота, Структура, Давление рабочего газа, Твердость.

DOI: [10.21272/jnep.8\(2\).02057](https://doi.org/10.21272/jnep.8(2).02057)

PACS numbers: 81.07.Bc, 61.05.cp, 68.55.jm, 61.82.Rx

1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность конструирования новых твердых покрытий на основе использования многоэлементных систем обусловлена постоянно появляющимися новыми проблемами современного материаловедения, так как уже понятно, что характеристики известных твердых покрытий (наиболее в настоящее время широко используемые в промышленности на основе Ti) не могут обеспечить современные требования их эффективного функционирования.

Применяемое при этом дополнительное введение переходных металлов и создание, таким образом, многоэлементных и/или многослойных материалов обусловлено необходимостью повышения таких функциональных свойств, как стойкость к окислению, термостойкость, повышение значения вязкости к разрушению материала и другие (см. например, [1-8]).

Новое очень перспективное направление инженерии материалов покрытий, развиваемое в последние годы, связано с использованием многоэлементных (высокоэнтропийных) нитридных покрытий, а также композиций на их основе [9].

Целью данной работы было создание многоэлементного многослойного покрытия из базового катода Ti-Cu путем его испарения в азотной атмосфере до образования композиционной структуры TiN-Cu в сочетании со слоями из нитрида высокоэнтропийной системы AlNbTiMoVCr и установление влияния его состава на фазово-структурное состояние и механические свойства.

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Образцы были получены вакуумно-дуговым методом на модернизированной установке «Булат-6». Давление рабочей (азотной) атмосферы при осаждении составляло $P_N = (1,2...4,5) \times 10^{-3}$ Торр. Осаждение осуществлялось из двух источников (Ti-12 мас. % Cu) и (AlNbTiMoVCr) при непрерывном вращении закрепленных на подложках образцов со скоростью 8 об/мин, что позволяло получать слой толщиной около 8 нм с общим числом слоев 960 (или 480 бислойных периода). Общее время осаждения покрытия составляло 1 час. В процессе осаждения на подложки подавался постоянный отрицательный потенциал величиной $-U_s = -100$ и -200 В. Режимы получения покрытий и их твердость приведены в табл. 1 (I_d – ток дуги первого и второго катода, соответственно сверху и снизу; $U_{шт}$ – постоянный отрицательный потенциал, подаваемый на подложку при осаждении; P_N – давление азотной атмосферы; H – твердость).

Фазово-структурный анализ проводился методом рентгеновской дифрактометрии в излучении $Cu-K\alpha$ на установке ДРОН-4. Разделение профилей на составляющие осуществлялось с использованием пакета программ «NewProfile».

Твердость измерялась методом микроиндентирования с алмазной пирамидкой Виккерса в качестве индентора при нагрузках 50 г. Исследование производилось на приборе для испытания на микротвердость с помощью твердомера модели ДМ 8 по методу микро-Виккерса.

Таблица 1 – Материал катодов, параметры осаждения покрытий и их микротвердости

№ образца	Материалы катодов	I_0 , А	$U_{\text{пл}}$, В	P_N , Торр	H , ГПа
853	Ti-12 % Cu	80	200	$4,5 \cdot 10^{-3}$	22,1
854	(Ti-12 % Cu)+(AlNbTiMoVCr)	80 110	200	$4 \cdot 10^{-3}$	23,2
855	(Ti-12 % Cu)+(AlNbTiMoVCr)	80 140	100	$4 \cdot 10^{-3}$	24,5
856	(Ti-12 % Cu)+(AlNbTiMoVCr)	80 140	200	$1,2 \cdot 10^{-3}$	23,3
857	(Ti-12 % Cu)+(AlNbTiMoVCr)	80 140	100	$1,2 \cdot 10^{-3}$	19,9

Анализ элементного состава проводился исходя из данных энергодисперсионных спектров, полученных на сканирующем электронном микроскопе FEI Nova NanoSEM 450.

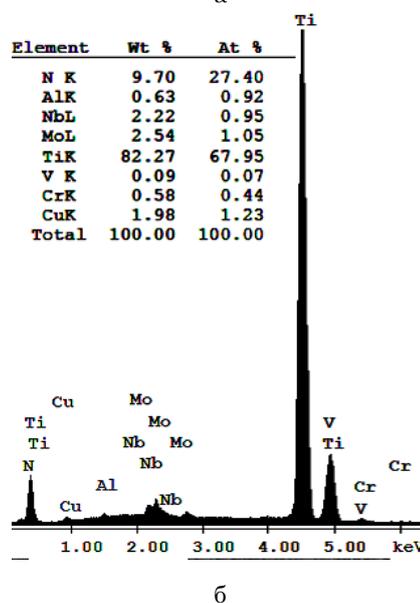
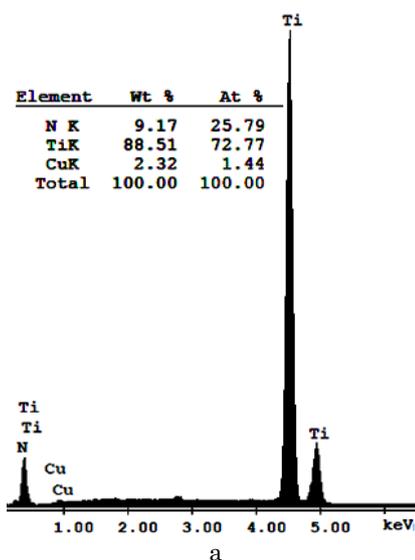
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Так как целью работы было выяснение закономерностей в классической материаловедческой последовательности: состав – структура – свойства, то первым этапом исследований было определение элементного состава покрытий, полученных при разных технологических условиях. На рис. 1 приведены энергодисперсионные спектры и результаты их обработки для определения элементного состава. Видно, что для однослойного покрытия, полученного испарением катода Ti + 12 мас. % Cu при давлении $P_N = 4,5 \times 10^{-3}$ Торр (рис. 1а) содержание азота составляет 25,8 ат. %. При создании многослойного покрытия (TiN-Cu)/(AlNbTiMoVCr)N содержание азота в покрытии повышается до 27,4 ат. % и при этом, практически не изменяясь в интервале величины подаваемого отрицательного потенциала смещения – 100 ... – 200 В (рис. 1б). Выявляемая несколько более высокая концентрация азота в покрытии, полученном при потенциале – 200 В может быть обусловлена большим содержанием в нем сильных нитридообразующих элементов Mo и Al (см. рис. 1б). При уменьшении давления до $P_N = 1,2 \cdot 10^{-3}$ Торр содержание азота в покрытии ожидаемо понижается, что в наибольшей мере сказывается в покрытии, полученном при подаче потенциала – 100 В (рис. 1в, г). Последнее также обусловлено отмеченной выше тенденцией повышения содержания сильных нитридообразующих элементов Mo и Al, что способствует удержанию азота при осаждении в условии подачи большего отрицательного потенциала смещения.

Изучение структурного состояния с помощью метода рентгеновской дифракции показало, что при испарении Ti + Cu катода в атмосфере азота в получаемых покрытиях основной системой дифракционных пиков является система пиков TiN фазы (с осью текстуры [111]), а также α -Ti и Cu (рис. 2, спектр от образца 853). Введение слоя из высокоэнтропийного сплава (AlNbTiMoVCr)N приводит к появлению системы рефлексов от ГЦК кристаллической решетки с периодом 0,4452 нм и усилению степени текстурированности TiN составляющей с осью текстуры [111].

Подача при осаждении меньшего по величине $-U_s = -100$ В (спектр 855 на рис. 2) приводит к по-

нижению степени преимущественной ориентации [111] и появлению преимущественной ориентации с осью [100] перпендикулярной плоскости роста. При понижении давления азотной атмосферы при осаждении до $P = 1,2 \times 10^{-3}$ Торр наблюдается преимущественный рост кристаллитов с осью [100], чему отвечает относительное повышение интенсивности рефлекса (200) (рис. 2, спектры 856 и 857).



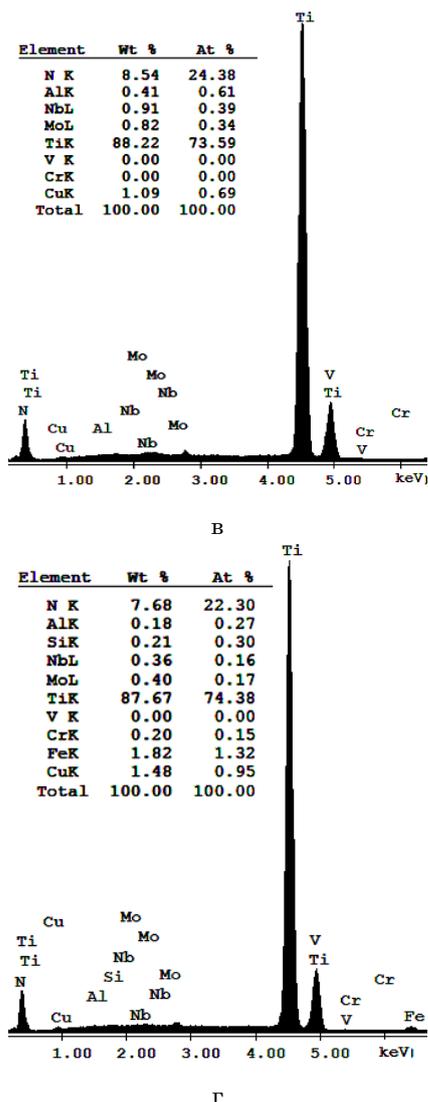


Рис. 1 – Энергодисперсионные спектры и определенный из них элементный состав покрытий многослойной системы (TiN-Cu)/(AlNbTiMoVCr)N, режимы получения которых приведены в таблице 1: а – 853, б – 854, в – 856, г – 857

Формирование текстуры с осью [100] определяется минимумом поверхностной энергии и наблюдается в случае относительно невысокой деформации кристаллической решетки вследствие “atomic peening” – эффекта [10] при имплантации пленкообразующих частиц в процессе осаждения покрытия [11, 12].

В качестве универсальной характеристики механических свойств покрытий в работе использовалась твердость, определенная методом микроиндентирования. Как видно из приведенных в таблице 1 результатов осаждение слоя нитрида высокоэнтропийного сплава приводит к повышению твердости (сравним образцы 853 и 854 в таблице 1). При этом к увеличению твердости приводит повышение содержания в

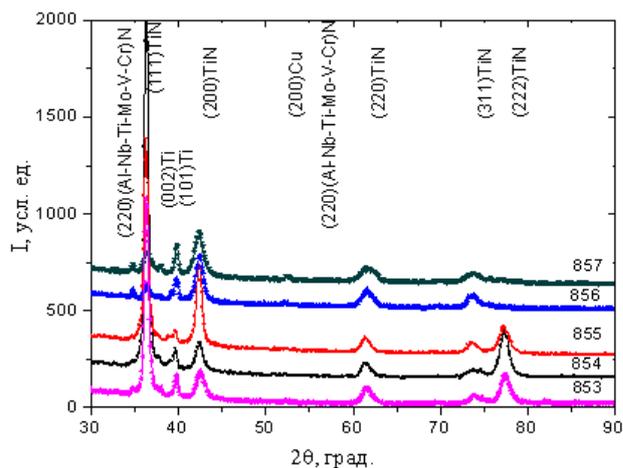


Рис. 2 – Участки дифракционных спектров с идентификацией дифракционных пиков для покрытий системы (TiN-Cu)/(AlNbTiMoVCr)N (номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1)

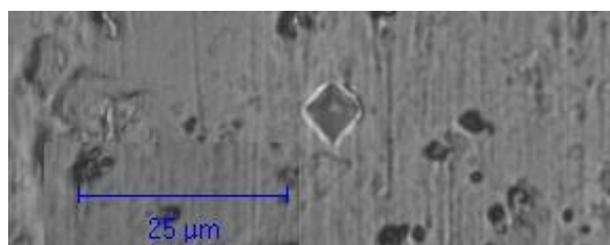


Рис. 3 – Вид поверхности покрытия после индентирования со следом укола от алмазной пирамидки при измерении твердости

покрытия сильного нитридообразующего элемента Ti (образец 855), когда твердость достигает наибольшей величины 24,5 ГПа (на рисунке 3 приведен вид поверхности покрытия после индентирования).

Понижение содержания азота в покрытиях, полученных при меньшем рабочем давлении $P = 1,2 \times 10^{-3}$ Торр приводит к уменьшению твердости до 19,9 ГПа (обр. 857 в табл. 1).

4. ВЫВОДЫ

1. Установлено, что использование одного испаряемого катода (Ti-12 мас. % -Cu) приводит к образованию в покрытиях осаждаемых в атмосфере азота к 3-х фазному состоянию на основе TiN фазы с осью преимущественной ориентации роста кристаллитов [111].

2. Введение второго слоя из высокоэнтропийного сплава даже при малом относительном содержании составляющих элементов (до 1 мас. %) сопровождается формированием фазы на основе ГЦК решетки твердого раствора.

3. Полученное в результат испарения катодов (Ti-Cu) и (AlNbTiMoVCr) при непрерывном вращении многослойное покрытие отличается от однокатодного (Ti-Cu) испарения повышением содержания азотной составляющей в покрытии и увеличением твердости.

Effect of High-Entropy Components of Nitride Layers on Nitrogen Content and Hardness of (TiN-Cu)/(AlNbTiMoVCr)N Vacuum-Arc Multilayer Coatings

V.M. Beresnev¹, O.V. Sobol'², S.V. Lytovchenko¹, U.S. Nyemchenko¹, V.A. Stolbovoy³, D.A. Kolesnikov⁴, A.A. Meylehov², A.A. Postelnyk², P.V. Turbin^{1,5}, L.V. Malikov^{1,5}

¹ V.N. Karazin Kharkiv National University, 4, Svobody Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

² National Technical University «Kharkiv Politechnic Institute», 21, Frunze Str., 61002 Kharkiv, Ukraine

³ National Science Center «Kharkiv Institute of Physics and Technology»,
1, Akademichna Str., 61108 Kharkiv, Ukraine

⁴ Belgorod State National Research University, 85, Pobedy St., 308015 Belgorod, Russian Federation

⁵ Scientific Center of Physical Technologies of MES and NAS of Ukraine, 6, Svobody Sq., 61022 Kharkiv, Ukraine

An integrated research of links in the “content-structure-properties” chain in structural engineering of (TiN-Cu)/(AlNbTiMoVCr)N multilayer coatings was carried out with application of elemental and X-ray diffraction analysis as well as microhardness testing. It has been found that formation of the second layer based on a high-entropy alloy even with a relatively small content of components (below 1 wt %) leads to formation of a solid solution FCC lattice phase. Compared to TiN-Cu singlelayer coatings, the multilayer coating based on a (TiN-Cu)/(AlNbTiMoVCr)N system has an increased nitrogen content and an enhanced hardness of up to 24.5 GPa.

Keywords: Multilayer coating (TiN-Cu)/(AlNbTiMoVCr)N, Nitrogen content, Structure, Process gas pressure, Hardness.

Вплив високоентропійних складових нітридних шарів на вміст азоту і твердість вакуумно-дугових багатшарових покриттів (TiN-Cu)/(AlNbTiMoVCr)N

В.М. Береснев¹, О.В. Соболю², С.В. Литовченко¹, У.С. Немченко¹, В.О. Столбовий³, Д.О. Колесніков⁴, А.О. Мейлехов², А.О. Постельник², П.В. Турбін^{1,5}, Л.В. Маліков^{1,5}

¹ Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, майдан Свободи, 4, 61022 Харків, Україна

² Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Фрунзе, 21, 61002 Харків, Україна

³ Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»,
вул. Академічна, 1, 61108 Харків, Україна

⁴ Белгородський державний національний дослідницький університет,
вул. Перемоги, 85, 308015 Белгород, Російська Федерація

⁵ Науковий фізико-технологічний центр МОН та НАН України, майдан Свободи, 6, 61022 Харків, Україна

Застосовуючи методи елементного аналізу, рентгеноструктурних досліджень і вимірювання мікротвердості, які необхідні для проведення комплексних досліджень за схемою: склад – структура – властивості, досліджені можливості структурної інженерії багатшарових (TiN-Cu)/(AlNbTiMoVCr)N покриттів. Встановлено, що введення другого шару з високоентропійного сплаву навіть за умов відносно малого вмісту складових елементів (до 1 мас. %) супроводжується формуванням фази на основі ГЦК ґратки твердого розчину. Перехід від одношарових TiN-Cu покриттів до багатшарової системи (TiN-Cu)/(AlNbTiMoVCr)N супроводжується підвищенням відносного вмісту азоту в покритті і зростанням твердості, яка досягає значення 24,5 ГПа.

Ключові слова: Багатшарове покриття (TiN-Cu)/(AlNbTiMoVCr)N, Вміст азоту, Структура, Тиск робочого газу, Твердість.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Nanostructured coatings* (Ed. by A. Cavaleiro, J.T.M. De Hosson) (New York: Springer: 2006).
2. W.D. Munz, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 2717 (1986).
3. O. Knotek, R. Elsing, M. Atzor, H.G. Prengel, *Wear* **133**, 189 (1989).
4. O.V. Sobol', A.A. Andreev, V.A. Stolbovoi, V.E. Fil'chikov, *Tech. Phys. Lett.* **38** No 2, 168 (2012).
5. G. Hakansson, J.E. Sundgren, D. McIntyre, J.E. Greene, W.D. Munz, *Thin Solid Films* **153**, 55 (1987).
6. O. Knotek, M. Atzor, H.G. Prengel, *Surf. Coat. Technol.* **36**, 265 (1988).
7. R.A. Andrievskiy, *Russ. Chem. Rev.* **66** No 1, 53 (1997).
8. A.D. Pogrebnjak, A.A. Bagdasaryan, I.V. Yakushchenko, V.M. Beresnev, *Russ. Chem. Rev.* **83** No 11, 1027 (2014).
9. V.M. Beresnev, O.V. Sobol', I.N. Toryanik, A.A. Meylekhov, U.S. Nyemchenko, P.V. Turbin, I.V. Yakushchenko, M.O. Lisovenko, *J. Nano-Electron. Phys.* **6** No 1, 01030 (2014).
10. O.V. Sobol', *Phys. Metals Metallography* **91** No 1, 60 (2001).
11. U.S. Nyemchenko, V.Ju. Novikov, O.V. Sobol', S.S. Grankin, E.M. Tulibiyev, A. Radko, *J. Nano-Electron. Phys.* **7** No 1, 01041 (2015).
12. U.S. Nyemchenko, V.Yu. Novikov, S.S. Grankin, V.V. Ganenko, M.Yu. Arseenko, O.V. Sobol', O.P. Tkach, *J. Nano-Electron. Phys.* **7**, No 2, 02040 (2015).