УДК 539.121.8.04:621.9.047.7

## В.П.Сергеев, М.В.Федорищева, А.В.Воронов, О.В.Сергеев, Н.А.Попова\*, Э.В.Козлов\*

# СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО МЕДЬЮ, АЛЮМИНИЕМ ИЛИ УГЛЕРОДОМ

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск \*Томский государственный архитектурно-строительный университет

The tribomechanical properties and the structural characteristics of the coatings on the basis of titanium nitride with additions of copper, aluminium, or carbon, obtained by the magnetron sputtering with and without ion bombardment, are investigated. The nature of influence of the ion treatment and alloying on nanohardness, wear resistance and friction coefficient of the coatings was defined. On the basis received by means of the X-ray analysis, electron microscopy, and mass-spectrometry of the secondary ions of phase and chemical composition of the coatings, and the data about the level of the internal elastic tensions, the lattice parameters, the average size and crystal-lattice orientation of the grains of the main phases, the interconnection between the coating properties and their structural-phase state is discussed.

### 1. Введение

В настоящее время на основе TiN разрабатывается новый класс покрытий — нанокомпозитные с размером зерен менее 100 нм. Вследствие значительного увеличения объемной доли границ раздела в нанопокрытиях основную роль начинают играть поверхностные процессы. Это приводит к новому уникальному сочетанию свойств [1]. Существует два способа ограничения роста зерен в покрытиях: бомбардировка растущего конденсата потоками ионов и введение в его состав легирующих элементов [2]. Целью настоящей работы является получение и исследование свойств и структуры покрытий нитрида титана путем создания на их основе двухфазных нанокомпозитов за счет легирования одним из элементов — медью, алюминием или углеродом.

#### 2. Методика эксперимента

Покрытия толщиной 10÷15 мкм получали на установке типа «Квант» [3]. Одну часть покрытий напыляли на нагретые до температуры T подложки, к другим дополнительно прикладывался потенциал смещения  $U_s$ . Режимы напыления указаны в табл.1. Нанесение покрытий TiN-Cu проводили при общем давлении газовой смеси  $P_0 = 0,30$  Па с мишенью из сплава титана (97 ат.%) и меди (3 ат.%). Для осаждения покрытий TiN-Al использовали мишень из сплава титана (57 ат.%) и алюминия (43 ат.%) при  $P_0 = 0,15$  Па. Покрытия TiN-C получали при  $P_0 = 0,10$  Па с мишенью из титана BT-1-0. Подложки были изготовлены из стали 12X18H10T с шероховатостью рабочей поверхности  $R_a = 0,08$  мкм.

Габлица	l
---------	---

Режимы осаждения покрытий ( $P_{N2}$ и $P_{C2H2}$ —	парциальное давление
азота и ацетилена)	

			1		
№ партии образцов	Легирующий элемент	<i>T</i> , ℃	<i>P</i> <sub>N2</sub> , Па	$P_{\rm C2H2}$ / $P_0$	$U_s$ , B
1	—	200	0,024		
2	Cu	200	0,024		
3	Cu	200	0,024		-200
4	Al	300	0,030		
5	Al	400	0,030		-200
6	С	200	0,010	0,16	
7	С	200	0,010	0,16	-200

Рентгеноструктурный и фазовый анализ (РСА) проводился с помощью дифрактометра ДРОН-3М. Использование известных методик [4] позволило рассчитать параметр решетки *a*, средний размер блоков когерентного рассеяния  $d_x$  и внутренние микронапряжения второго рода  $\sigma_i$ . Микроструктура исследовалась на электронном микроскопе ЭМ-125 (ПЭМ). Концентрационные профили элементов по толщине покрытия исследовались массспектрометром вторичных ионов МС-7201М (МСВИ) при травлении пучком ионов аргона.

Испытания на трение и износ проводили на машине 2070СМТ-1 с контртелом в виде диска из нормализованной стали 40, у которого рабочая цилиндрическая поверхность шлифовалась до  $R_a = 0,16$  мкм. Процесс изнашивания проводили на воздухе в условиях сухого скольжения при вращении контртела со скоростью 100 об/мин относительно неподвижного образца при нагрузке 49 Н. Суммарную толщину покрытия и износ образцов определяли взвешиванием на аналитических весах ВЛР-200. Микротвердость и модуль упругости измеряли нанотвердомером NanoTest 600 с индентором Берковича.

## 3. Результаты эксперимента и обсуждение 3.1. Покрытия на основе нитрида титана, легированного медью

Методами РСА и ПЭМ (рис.1) установлена одна фаза  $TiN_x$  в покрытиях 1 – 3. Однако методом МСВИ обнаружена четко фиксируемая (табл.2) концентрация меди по всей толщине покрытия. Это может иметь место, если медь находится в аморфном состоянии. Подобное поведение меди наблюдалось в покрытиях ZrN, легированного медью [5].



Рис.1. Электронно-микроскопические изображения покрытия 2: а — в светлом поле, б — в темном поле, в — в режиме микродифракции

#### Таблица 2

Средние значения тока вторичных ионов меди, титана и азота (в отн. ед.) при травлении покрытий на основе TiN пучком ионов аргона методом МСВИ

№ партии	Cu	Ti	Ν
1	_	$314\pm8$	$33 \pm 4$
2	$64 \pm 5$	$321\pm11$	$31 \pm 3$
3	61 ± 4	$328 \pm 9$	29 ± 3

В табл.3 приведены параметры микроструктуры покрытий, определенные методами РСА и ПЭМ. Видно, что для образцов партии 1 параметр решетки немного ниже значения 0,4240 нм, которое имеет место в стехиометрическом нитриде титана [6]. Согласно [6] это может иметь место при наличии в решетке вакансий, которые уменьшают атомную долю азота x до ~0,8÷0,9. В покрытиях ТiN с добавками Cu (2 и 3) значения параметров решеток несколько выше, что обусловлено повышением  $\sigma_i$  (табл.3) [7].

Введение меди в покрытие TiN приводит к уменьшению размера зерен (табл.3). Исходные покрытия имеют соотношение  $I_{111}/I_{200}$ , близкое к 1, т.е. не имеют текстуры. Легирование медью приводит к появлению текстуры (111), которая усиливается в покрытиях, напыленных в условиях ионной бомбардировки. Этот результат согласуется с механизмом роста покрытий [8], учитывающим не только поверхностную энергию и кинетические факторы, но и энергию деформации.

Таблица 3

Данные о составе и структуре покрытий TiN (1), легированных медью (2,3), алюминием
(4,5), углеродом (6,7) (d <sub>e</sub> — средний размер зерен основной фазы по темнопольной методи-
ке ПЭМ, $d_x$ — средний размер блоков, $I_{111}/I_{200}$ — отношение интенсивностей рефлексов
(111) к (200) на рентгенограммах)

№ партии	Фазовы	й состав	а, нм	$d_e$ , нм	<i>d</i> <sub><i>x</i></sub> , нм	<i>σ<sub>i</sub></i> , ГПа	$I_{111}/I_{200}$
1	TiN <sub>x</sub>	_	0,4237±0,0002	105±6	90±10	1,6±0,2	~0,49
2	TiN <sub><i>x</i></sub> ~0,97	Cu ~0,03	0,4240±0,0002	39±5	30±6	3,2±0,3	~3,7
3	TiN <sub><i>x</i></sub> ∼0,97	Cu ~0,03	0,4245±0,0002	31±3	30±8	3,1±0,3	~6,1
4	$\begin{array}{c} {\rm Ti}_{1-x}{\rm Al}_x{\rm N}\\ {\sim}0,94 \end{array}$	AlN ~0,05	0,4197±0,0002	_	20±6	3,0±0,3	~0,005
5	$\begin{array}{c} Ti_{1-x}Al_{x}N\\ \sim 0,92 \end{array}$	AlN ~0,06	0,4206±0,0002	_	20±8	2,5±0,3	~58
6	$\begin{array}{c} {\rm TiC}_{x}{\rm N}_{1-x}\\ \sim 0,86 \end{array}$	β-Ti <sub>2</sub> N ~0,10	0,4298±0,0001	_	10±5	7,2±0,8	~0,19
7	$\frac{\text{TiC}_{x}\text{N}_{1-x}}{\sim}0,88$	β-Ti <sub>2</sub> N ~0,09	0,4297±0,0002	_	17±6	6,4±0,6	~5,2

Легирование медью приводит к увеличению нанотвердости покрытий H (табл.4) почти вдвое. Повышение прочности наноматериалов обычно связывают с уменьшением размера зерен. Однако оценка упрочнения покрытий согласно соотношению Холла — Петча [9] показала, что вклад этого механизма может составить не более половины от величины наблюдаемого эффекта. С другой стороны, подобный эффект повышения твердости от 22 до 50 ГПа при введении меди в покрытие ZrN авторы в [5] объяснили появлением текстуры (111) и повышением внутренних упругих напряжений. Данные (табл.3) подтверждают выводы [5] в отношении легированных медью покрытий TiN.

Таблица 4

Трибомеханические свойства покрытий на основе TiN (1), легированных Cu (2,3), Al (4,5) и C (6,7) (H — микротвердость,  $\Delta t / \Delta m$  — износостойкость,  $f_m$  — коэффициент

трения)

№ партии	Н, ГПа	$\Delta t / \Delta m$ , сек/мг	$f_m$
1	21±2	160±30	0,68±0,04
2	40±3	360±30	0,42±0,03
3	41±3	430±50	0,35±0,03
4	41±3	510±40	—
5	43±3	440±30	—
6	40±2	320±40	_
7	45±3	350±30	_

Введение меди в покрытие TiN приводит также к повышению износостойкости и понижению коэффициента трения соответственно в ~2,3÷2,7 и ~1,6÷1,9 раза (табл.4). Более высокие значения наблюдаются при сопровождении напыления ионной бомбардировкой. Исследование [5] распределения меди в покрытии ZrN с помощью ПЭМ высокого разрешения показало, что медь находится между зернами ZrN, отделяя их друг от друга на расстояние 4-60 монослоев. Это происходит в результате сегрегации меди из пересыщенного твердого раствора (Zr<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)N. Подобный процесс имеет место, по-видимому, при образовании покрытий TiN-Cu. Твердые зерна основной фазы оказываются окруженными тонкими пленками меди, которые в процессе износа могут играть роль твердой смазки между покрытием и поверхностью контртела и, таким образом, уменьшать коэффициент трения и износ покрытий [10]. Влияние ионной бомбардировки на величину триботехнических свойств покрытий, по-видимому, связано с увеличением относительной доли зерен с ориентацией (111) в соответствии с [8].

# 3.2.Покрытия на основе нитрида титана, легированного алюминием

Покрытия 4 и 5 состоят (рис.2в,г) из основной фазы Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N с кубической и дополнительной фазы AlN с гексагональной решеткой. Средний размер зерен основной фазы меньше, чем в покрытиях TiN-Cu (табл. 3). Покрытия TiN-Al, осаждаемые при  $U_s = 0B$ , имеют ориентацию зерен (200). При ионной бомбардировке зерна приобретают преимущественную ориентацию (111). По сравнению с медью легирование TiN алюминием уменьшает параметр решетки несмотря на то, что величина  $\sigma_i$  так же, как и при добавке меди, возрастает (табл.3). Алюминий входит в решетку TiN, замещая атом титана, и поскольку радиус атома алюминия меньше радиуса атома титана, параметр решетки Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N уменьшается. Действительно, при исследовании влияния концентрации алюминия на параметр решетки Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N авторы [11] получили такой вид зависимости. Если в соответствие с этой зависимостью определить, используя полученные нами значения параметров решетки для покрытий 4 и 5, то концентрация алюминия в них должна быть равна соответственно ~43 ат.% и ~ 36 ат.%, что близко к содержанию алюминия в мишени.



Рис.2. Рентгенограммы покрытий 4 (в) и 5 (г) на основе Ti1--xAIxN и покрытий 6 (а) и 7 (б) на основе TiCxN1--x

Пониженное содержание Al в фазе  $Ti_{1-x}Al_xN$  может быть обусловлено преимущественным обратным рассеянием атомов Al из покрытия, напыляемого в условиях ионной бомбардировки, из-за более высокого коэффициента его распыления [12]. При легировании покрытий TiN алюминием также наблюдается повышение микротвердости и износостойкости. Видно (табл.4), что трибомеханические свойства покрытий с добавками алюминия имеют подобные, но более сильные зависимости от структурных характеристик, чем покрытия с добавками меди. Это, по-видимому, обусловлено меньшими размерами зерен  $Ti_{1-x}Al_xN$  и более выраженной текстурой покрытий. Более высокая износостойкость в покрытии 4 может быть связана с повышенным содержанием алюминия [13].

## 3.3. Покрытия на основе нитрида титана, легированного углеродом

Установлено (рис.2а,б), что основной фазой в покрытиях 6 и 7, легированных углеродом, является кубическая фаза  $TiC_xN_{1-x}$ . Дополнительно присутствует тетрагональная фаза  $\beta$ -Ti<sub>2</sub>N. Объемные доли фаз определяются режимом напыления (табл.3). Параметр решетки основной фазы имеет одну величину 0,4298 нм для обоих типов покрытий. Известно, что параметр решетки фазы  $TiC_x N_{1,x}$  определяется соотношением атомных долей углерода и азота. На основании приведенных в [14] табличных данных о соотношении параметров решетки и соответствующих им атомных долей углерода и азота в карбонитриде титана можно оценить химический состав основной фазы в покрытиях 6 и 7. Оказывается, что полученному нами значению параметра решетки соответствует состав TiC<sub>0,61</sub>N<sub>0,31</sub>, атомная доля углерода в котором близка по величине к отношению парциального давления ацетилена к сумме парциальных давлений ацетилена и азота, равного 0,62 (табл.1). Микроструктура покрытий TiN-C по сравнению с покрытиями TiN-Cu и TiN-Al имеет наиболее мелкозернистый характер (табл.3). Уровень  $\sigma_i$ , наоборот, значительно выше. Аналогично TiN-Al эти покрытия имеют текстуру типа (111) при осаждении в условиях ионной бомбардировки и текстуру (200) при ее отсутствии. Микротвердость нанокомпозитных покрытий на основе  $TiC_xN_{1-x}$  имеет наибольшую величину (табл.4) в сравнении с остальными изученными в настоящей работе покрытиями. Это обусловлено, видимо, наименьшей величиной зерна в них и наибольшими внутренними упругими напряжениями (табл.3). Несмотря на высокую твердость эти покрытия показали низкую износостойкость (табл.4) в сравнении покрытиями TiN-Cu и TiN-Al. Это может быть связано с низкой окислительной стойкостью и высоким коэффициентом трения этих покрытий [15].

#### 4. Заключение

С помощью легирования покрытий TiN медью, алюминием или углеродом, осуществляемого в процессе вакуумного магнетронного осаждения, получены сверхтвердые двухфазные нанокомпозиты на подложках из нержавеющей стали. Микротвердость таких покрытий в два раза, а износостойкость в два-три раза выше по сравнению с нелегированными покрытиями TiN. Наибольшее увеличение твердости обнаружено при легировании углеродом, износостойкости — при легировании алюминием. Добавка меди в покрытие TiN понижает также коэффициент трения. Ионная бомбардировка, сопровождающая процесс напыления покрытий, приводит к усилению наблюдаемых эффектов. Значительное повышение трибомеханических свойств полученных покрытий связывается с уменьшением размера зерен, их преимущественным ростом в одном кристаллографическом направлении, повышением внутренних упругих напряжений и изменением фазового состава.

9. Andrievski R.A. // J. Mater. Sci. 1997. Vol.32. P.4463-4469.

<sup>1.</sup> Штанский Д.В., Левашов Е.А. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2001. №3. С.52-62.

<sup>2.</sup> Musil J. // Surf. Coat. Technol. 2000. Vol.125. P.322-330.

Сергеев В П., Яновский В.П., Параев Ю.Н., Сергеев О.В., Козлов Д.В., Журавлев С.А. // Физ. мезомеханика. 2004. Т.7 (спец. вып.), ч.2. С.333-337.

Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М.: Изд-во МИСИС, 1994. 328 с.

Musil J., Vlcek J., Zeman P., Setsunara Y., Miyake S., Konuma S., Kumagay M., Mitterer C. // Jpn. J. Appl. Phys. 2002. Vol.41. N.11A. P.6529-6533.

<sup>6.</sup> Вол Д. Двойные фазовые диаграммы. М.: Машиностроение, 1996. 289 с.

<sup>.</sup> Karlsson L., Horling A., Johansson M.P., Hultman L., Ramanath G. // Acta Mater. 2002. Vol.50. P.5103-5112.

<sup>8.</sup> Peleg J., Zevin L.Z., Lungo S., Croitori. // Thin Solid Films. 1991. Vol.197. P.17-128.

Избирательный перенос в тяжелонагруженных узлах трения / Под ред. Д.Н.Гаркунова. М.: Машиностроение, 1982. 307 с.

<sup>11.</sup> Ikeda T., Satoh H. // Thin Solid Films. 1991. Vol.195. P.99-107.

<sup>12.</sup> Eizner B.A., Markov G.V., Minevich A.A. // Surf. Coat. Technol. 1996. Vol.79. P.178-191.

<sup>13.</sup> Shtansky D.V., Levashov E.A., Sheveiko A.N., Moore J.J. // J. Mater. Synth. Proc. 1998. Vol.6. N 1. P.61-68.

Холек Х. Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов. М.: Металлургия, 1988. 342 с.

<sup>15.</sup> Knotek O., Bohmer M., Leyendecker T., Jungblut F. // Mater. Sci. Eng. 1988. Vol.A105-106. P.481-488.