

# ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ БИСЛОЕВ TiN/ZrN НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ ИСПАРЕНИЕМ

О.В. Соболев<sup>1</sup>, А.А. Андреев<sup>2</sup>, В.Ф. Горбань<sup>3</sup>, В.А. Столбовой<sup>2</sup>,  
Н.В. Пинчук<sup>1</sup>, А.А. Мейлехов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НТУ «Харьковский политехнический институт», Харьков, Украина;

<sup>2</sup>ННЦ «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина;

<sup>3</sup>Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев, Украина

Методами рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии и микроиндентирования исследованы фазовый состав, структура, субструктура, твердость и модуль упругости вакуумно-дуговых многослойных покрытий системы TiN/ZrN, полученных с разными толщинами двухслойных периодов при постоянных отрицательных потенциалах смещения ( $U_b$ ) -140 и -200 В. Установлено, что при действии этих потенциалов в процессе осаждения покрытий слои мононитридов ZrN и TiN формируются с преимущественной ориентацией кристаллитов (текстурой) с осью [111], перпендикулярной плоскости роста. Увеличение числа границ при уменьшении толщины периодов приводит к увеличению твердости до 45 ГПа, что значительно превосходит твердость каждого из слоев ZrN и TiN в отдельности.

PACS: 81.07.Bc, 61.05.cp, 68.55.jm, 61.82.R

## ВВЕДЕНИЕ

Эффективность работы изделий во многих отраслях промышленности тесно связана с достижениями в области инженерии поверхности [1, 2]. Использование новых технологических решений позволило получить материалы в виде покрытий, эффективно работающих в условиях действия агрессивных сред и высоких температур [3]. К числу таких материалов относятся многопериодные системы, включающие два и более разных по типу слоев в периоде, среди которых наиболее высокие эксплуатационные характеристики показывают многослойные системы на базе нитридов переходных металлов [1, 2, 4–8]. Таким системам свойственны высокие механические и трибологические характеристики, что во многом определяется большой поверхностью межфазных границ, связанной с периодическим расположением слоев в покрытии. В данной работе исследовалось влияние величины периода двухслойной композиции TiN/ZrN на ее структуру и механические свойства.

## МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Многослойные двухфазные наноструктурные покрытия TiN/ZrN осаждались в вакуумно-дуговой установке «Булат-6». На рис. 1 показана схема установки для получения многослойных покрытий [2]. Вакуумная камера 1 была обеспечена системой автоматического поддержания давления азота 2 и двумя испарителями. Испаритель 3 содержал цирконий, а испаритель 4 – титан. На поворотном устройстве 8 размещался подложкодержатель 5 в виде пластины из нержавеющей стали размером 300x300 мм. В его центре с обеих сторон размещались образцы 6. Установка снабжена источником постоянного напряжения 7, величину которого можно регулировать в пределах 20...1000 В. Поворотная система подложко-

держателя и источники питания дуги 9 связаны с блоком автоматического управления осаждением многослойных покрытий 10.

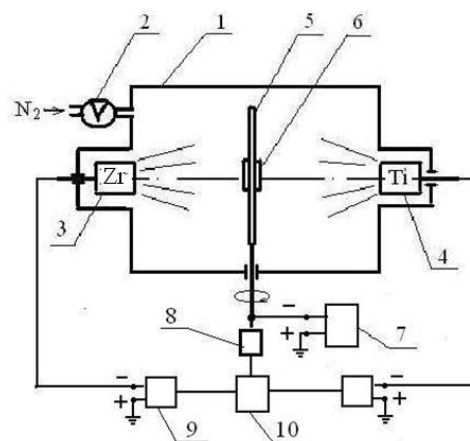


Рис. 1. Схема установки для нанесения многослойного покрытия TiN/ZrN

Блок управления может работать в режиме непрерывного вращения подложкодержателя или в режиме, когда испарители работают одновременно в течение заданного времени, отключаясь периодически на время разворота подложкодержателя с образцами на 180°.

В качестве материалов катодов использованы: титан ВТ1-0, цирконий (99,95%); активный газ – азот (99,999%). Покрытия наносились на поверхность образцов 20x20x2 мм из стали X18H10T, подготовленную стандартными методами шлифования и полирования.

Процедура осаждения многослойных покрытий включала следующие операции. Вакуумную камеру откачивали до давления  $10^{-3}$  Па. При непрерывном вращении поворотного устройства включали испарители титана и циркония и производили очистку подложек ионной бомбардировкой в течение 10...15 мин при постоянном потенциале 1 кВ. Затем вращение прекращали, потенциал на

подложки устанавливали -140 или -200 В, напускали в камеру азот, слои нитридов титана и циркония осаждали одновременно с обеих сторон пластины (с одной стороны TiN, с другой стороны ZrN) в течение заданного времени (10, 20, 40, 150 или 300 с). По истечении заданного времени оба испарителя отключали, поворачивали пластину с подложками на 180° и снова включали оба испарителя. Полученные покрытия состояли из чередующихся слоев TiN и ZrN с двухслойными периодами 50, 100, 200, 750 и 1500 нм.

Режимы осаждения: токи дуги в каждом испарителе – 100 А, давление в камере – 0,4 Па, температура подложек – 350...450 °С; общее время нанесения составляло 120 мин.

Фазовый состав, структура и субструктурные характеристики изучались методом рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-4) с использованием Cu-K $\alpha$ -излучения. Для монохроматизации регистрируемого излучения применялся графитовый монохроматор, который устанавливался во вторичном пучке (перед детектором). Изучение фазового состава, структуры (текстуры, субструктуры) производили с помощью традиционных методик рентгеновской дифрактометрии путем анализа положения, интенсивности и формы профилей дифракционных рефлексов. Для расшифровки дифрактограмм использовались таблицы Международного центра дифракционных данных Powder Diffraction File. Субструктурные характеристики определялись методом аппроксимации [10].

Микроиндентирование проводили на установке «Микрон-гамма» при нагрузке до F = 0,5 Н алмазной пирамидой Берковича с автоматически выполняемыми нагружением и разгрузением на протяжении 30 с.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

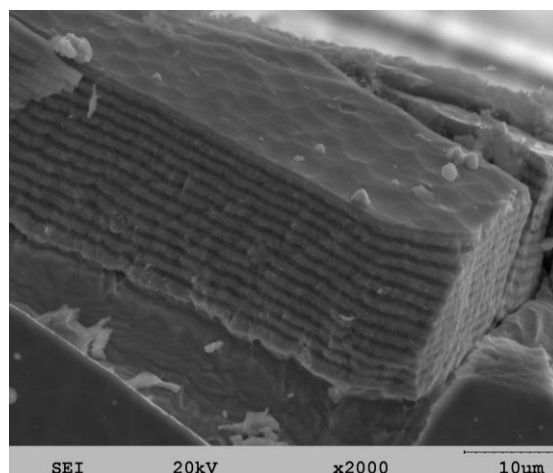
При использовании отрицательного потенциала смещения в интервале величин  $U_b = -100 \dots -300$  В из-за интенсификации при этом межслоевого перемешивания толщина слоев является критическим параметром работоспособности покрытия [4-7]. Поэтому целью данной работы было изучение влияния толщины слоев, формируемых при  $U_b = -140$  и  $-200$  В, на структуру, субструктуру и механические свойства вакуумно-дуговых покрытий системы ZrN/TiN.

На рис. 2 приведена морфология излома покрытия с толщиной  $\lambda$  двухслойных периодов TiN/ZrN около 1,5 мкм (см. рис. 2,а); 0,8 мкм (см. рис. 2,б) и 0,2 мкм (см. рис. 2,в). Толщина слоев ZrN примерно в 1,5 раза больше толщины слоев TiN.

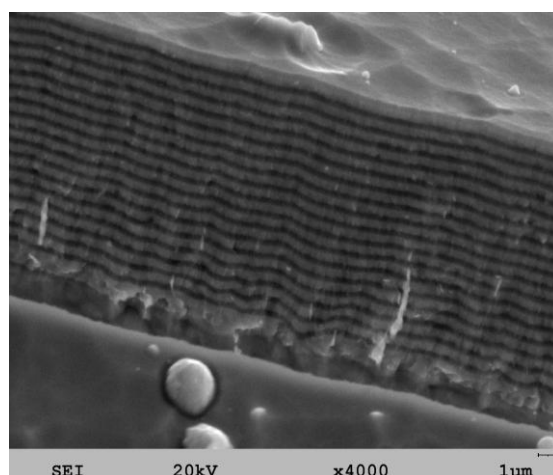
Для изучения фазового состава, структуры и субструктурных состояний использовался метод рентгеновской дифрактометрии. На рис. 3 приведены участки дифракционных спектров от многослойных покрытий с разными  $\lambda$ .

Видно, что для всех  $\lambda$  характерно образование двухфазного состояния (ZrN- и TiN-фазы) с преимущественной ориентацией кристаллитов

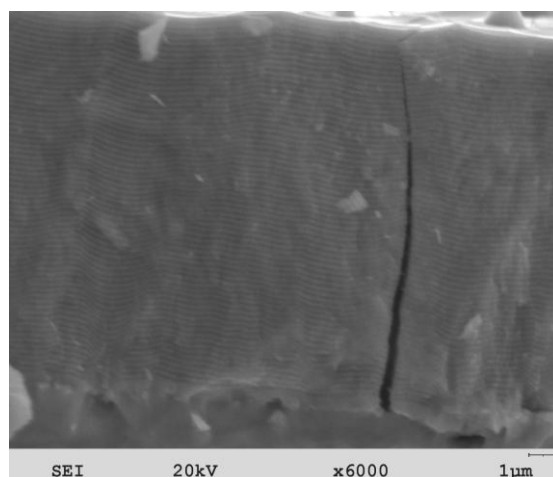
обеих фаз (т. е. в обоих слоях) с осью текстуры [111], перпендикулярной плоскости роста. При этом степень совершенства текстуры [111] для покрытий с разным  $\lambda$  в значительной степени отличается.



а



б



в

Рис. 2. Морфология излома покрытия с 26 слоями (13 периодов по два слоя со средней  $\lambda = 1,5$  мкм) (а); 36 слоев (18 периодов по два слоя со средней  $\lambda = 0,8$  мкм) (б) и 134 слоя (67 периодов по два слоя со средней  $\lambda = 0,2$  мкм) (в)

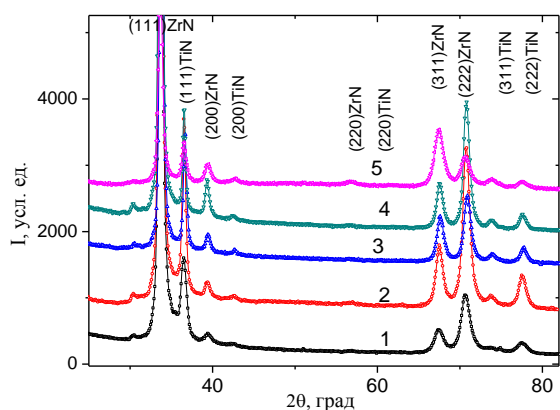


Рис. 3. Участки дифракционных спектров покрытий TiN/ZrN, полученных при  $U_b = -200$  В, с разной  $\lambda$ : 1 – 50 нм; 2 – 100 нм; 3 – 200 нм; 4 – 750 нм; 5 – 1500 нм

Из рис. 3 следует, что наибольшая степень совершенства (наибольшая относительная интенсивность для пиков семейства плоскостей {111}) присуща типу покрытий с  $\lambda \approx 100$  нм (см. спектр 2, рис. 3). При меньшем  $\lambda$  степень совершенства ниже, что проявляется на спектре в виде относительного уменьшения интенсивности пиков от плоскостей типа (111). При этом наименьшая степень совершенства текстуры присуща покрытию с наибольшей  $\lambda$ , что соответствует спектру 5 (см. рис. 3). Такой характер изменения степени текстурированности в нитридных слоях можно объяснить различием межплоскостных расстояний на атомарном уровне между ZrN и TiN кристаллическими решетками. Вследствие этого с увеличением толщины слоя происходит повышение ростовых напряжений несоответствия между слоями, что приводит к деформации на границе раздела и потери совершенства такой текстуры.

На рис. 4 приведены субструктурные характеристики, полученные при аппроксимации дифракционных профилей от двух порядков отражений функцией Коши и построении графиков Холла. Видно, что с уменьшением  $\lambda$  происходит снижение среднего размера кристаллитов (см. рис. 4,а), а микродеформация изменяется немонотонно (см. рис. 4,б). Так в ZrN-слоях с уменьшением  $\lambda$  микродеформация возрастает (см. рис. 4,б, кривая 1), в то время как в TiN-слоях наблюдается ее падение (см. рис. 4,б, кривая 2). При наименьшем числе слоев и соответственно наибольшем  $\lambda$  микродеформация понижается в кристаллитах обеих фаз.

Размер кристаллитов (см. рис. 4,а) по своим значениям близок к толщине слоев составляющих фаз (см. рис. 2). Следует отметить, что в этом случае (при съемке с фокусировкой по Бреггу-Брентано) размер определялся в направлении, перпендикулярном плоскости роста слоя.

На рис. 5 приведены зависимости изменения периода решетки от  $\lambda$ . Видно, что наименьшее значение периода решетки как для TiN, так и для ZrN-слоев свойственно покрытиям с  $\lambda \approx 200$  нм.

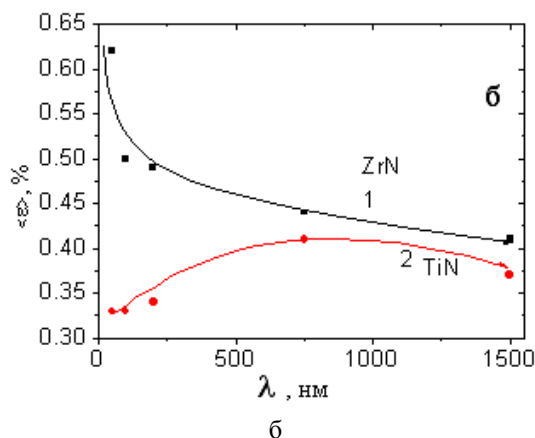
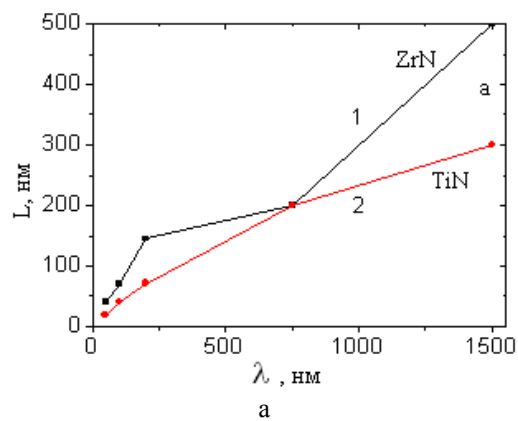


Рис. 4. Изменение размера кристаллитов  $L$  (а) и микродеформации  $\langle \epsilon \rangle$  (б) от  $\lambda$ : 1 – для ZrN-фазы; 2 – для TiN-фазы

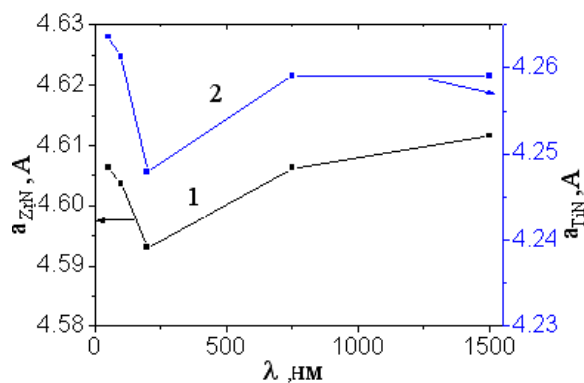


Рис. 5. Зависимости изменения периодов решетки от  $\lambda$  в покрытиях, полученных при  $U_b = -200$  В: 1 – для ZrN-фазы (левая ось); 2 – для TiN-фазы (правая ось)

При малой величине  $\lambda$  в наибольшей степени изменение периода решетки происходит в слое нитрида титана (см. рис. 5, кривая 2), что может быть связано с большим напряженным состоянием сжатия и образования радиационных дефектов в слоях нитрида титана, как более легкой составляющей многослойного покрытия.

Если сопоставить приведенные выше структурные данные с результатами измерения твердости (рис. 6, кривая 1) и модуля упругости (см. рис. 6, кривая 2), то видно, что с уменьшением  $\lambda$  наблюдается увеличение твердости, а изменение модуля упругости при малом  $\lambda$  имеет немонотонный характер.

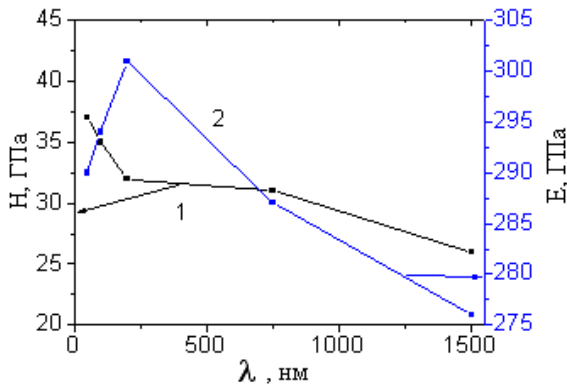


Рис. 6. Данные измерения твердости  $H$  (1) и модуля упругости  $E$  (2) покрытий с различным  $\lambda$  ( $U_b = -200$  В)

Так модуль упругости возрастает в диапазоне малых толщин  $\lambda$ , а затем снижается при  $\lambda$  более 200 нм (см. рис. 6, кривая 2). Отметим, что снижение величины модуля упругости при малом  $\lambda$ , по-видимому, обусловлено значительным увеличением количества неравновесных межфазных границ [1].

Выше были рассмотрены результаты для покрытий, полученных при сравнительно высоком отрицательном  $U_b = -200$  В. При подаче меньшего потенциала смещения (величиной  $U_b = -140$  В) уменьшение  $\lambda$  приводит к понижению степени совершенства текстуры с осью [111], перпендикулярной плоскости роста, что проявляется в уменьшении относительной интенсивности пиков от плоскостей типа (111) (рис. 7).

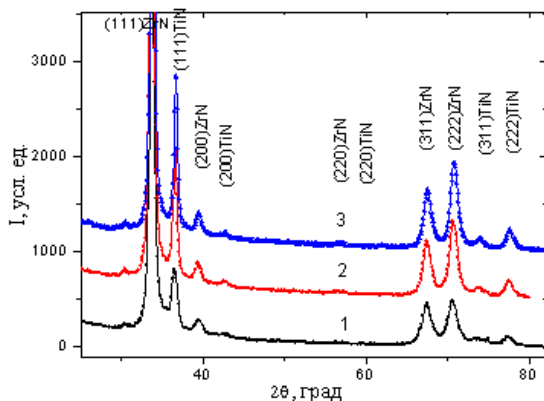
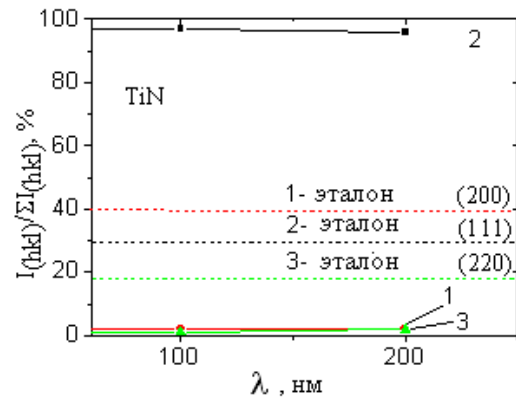


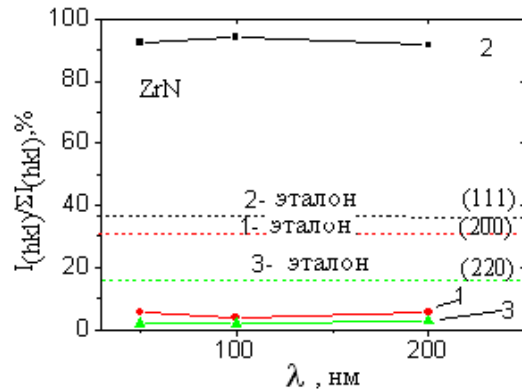
Рис. 7. Участки дифракционных спектров покрытий TiN/ZrN, полученных при  $U_b = -140$  В с разным  $\lambda$ : 1 – 100 нм; 2 – 200 нм; 3 – 750 нм

Для определения степени текстурированности наиболее показательным является построение сравнительных зависимостей интенсивности с эталонными данными (для ZrN – PDF 35-0753, а для TiN – PDF 38-1420). Как показывает сравнение степени текстурированности (по отнесенной к эталонным значениям интенсивности пиков от плоскостей, дающих рефлексы в диапазоне углов дифракции  $2\theta = 30...65^\circ$ ), как в слоях нитрида титана, так и нитрида циркония определяющей является текстура с осью [111], перпендикулярной

плоскости роста, что соответствует плоскости (111), параллельной поверхности роста (рис. 8). Однако в слоях TiN степень текстурированности выше, и отношение  $I(111)/\Sigma I(hkl)$  достигает 97% (см. рис. 8,а), а в слоях ZrN  $I(111)/\Sigma I(hkl)$  – не превышает 92% (см. рис. 8,б), где  $I(111)$  – интегральная интенсивность дифракционного пика от плоскости (111), а  $\Sigma I(hkl)$  – сумма интегральных интенсивностей от всех пиков. Меньшая степень текстурированности для ZrN может быть связана с более интенсивной бомбардировкой тяжелыми по массе атомами Zr при росте слоев нитрида циркония, что способствует созданию большей плотности дефектов, стимулирующих разориентацию кристаллитов.



а



б

Рис. 8. Распределение интенсивностей дифракционных пиков при различной толщине периодов для TiN (а) и ZrN (б), покрытий системы TiN/ZrN, полученных при  $U_b = -140$  В:

1 – (200); 2 – (111); 3 – (220) и соответствующие уровни табличных эталонных значений

Анализ субструктурных характеристик, изображенных на рис. 9, показывает, что при  $U_b = -140$  В, как и в случае  $U_b = -200$  В (см. рис. 4) увеличение  $\lambda$  приводит к большей величине кристаллитов и микродеформации в слоях ZrN. При этом в слоях TiN размер кристаллитов меньше, что предполагает их дробление в направлении роста под действием сжимающих макронапряжений, сопровождающееся сбросом микродеформации.

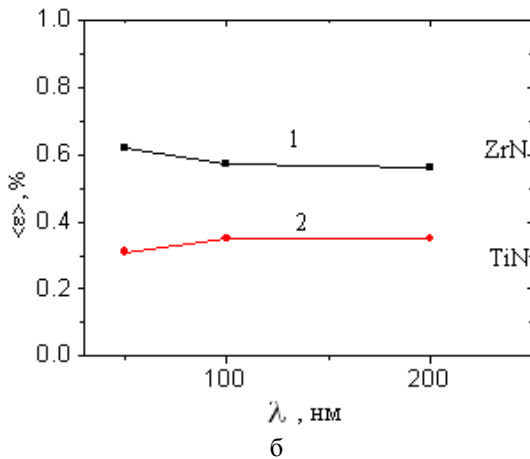
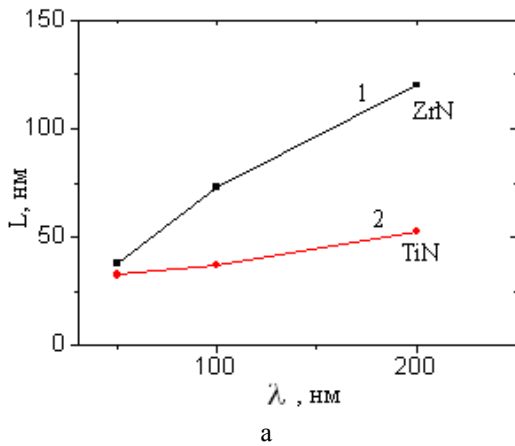


Рис. 9. Изменение субструктурных (размера кристаллитов  $L$  (а) и микродеформации  $\langle \epsilon \rangle$  (б)) характеристик от  $\lambda$  в покрытиях, полученных при  $U_b = -140$  В

Подтверждением сходности процессов структурообразования при подаче постоянных отрицательных потенциалов (-140 и -200 В) может служить и аналогичное, как для  $U_b = -200$  В (см. рис. 5), так и для  $U_b = -140$  В (рис. 10) увеличение периода решетки в перпендикулярном росту покрытия направлении с уменьшением  $\lambda$ , проявление которого более выражено в слоях TiN.

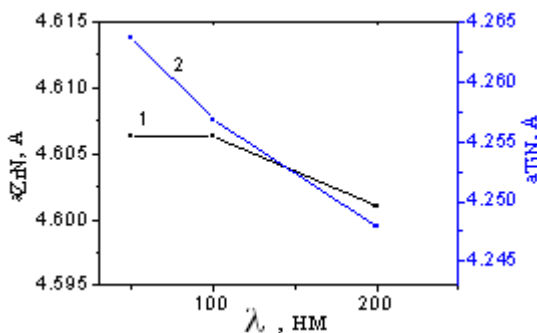


Рис. 10. Зависимости изменения периодов решетки от толщины периодов в покрытиях, полученных при  $U_b = -140$  В

Анализ результатов механических испытаний покрытий показывает, что в случае меньшей по величине  $U_b$  (-140 В) уменьшение толщины слоев приводит к росту твердости (рис. 11, кривая 1). При этом модуль упругости покрытия растет с уменьшением  $\lambda$  (см. рис. 11, кривая 2), в отличие от

аналогичной характеристики для покрытий, полученных при большем  $U_b$  (-200 В). Также можно отметить, что в случае меньшего  $U_b$  (-140 В) значения твердости и модуля упругости выше по абсолютной величине.

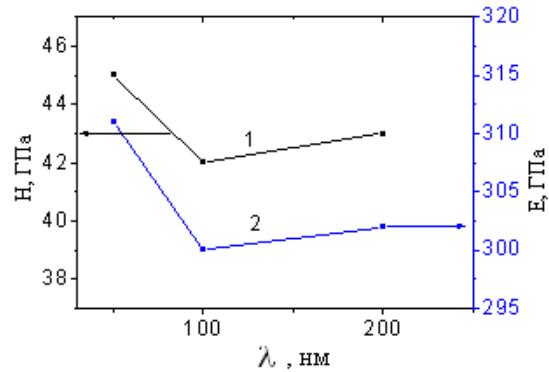


Рис. 11. Данные измерения твердости  $H$  (1) и модуля упругости  $E$  (2) покрытий с различным  $\lambda$  ( $U_b = -140$  В)

Наблюдаемые отличия в изменении механических характеристик от  $\lambda$  при разном  $U_b$  можно объяснить разным уровнем радиационного влияния на межграничное перемешивание при осаждении каждого из слоев. Действительно, если считать, что при увеличении средней энергии с повышением  $U_b$  повышается плотность дефектов на межфазной границе облучаемого слоя при осаждении (что способствует перемешиванию и образованию твердого раствора), то увеличение числа границ (при уменьшении толщины слоев) приводит к большему объему перемешанных дефектных зон межслойных областей. Последнее обуславливает понижение величины модуля упругости и снижение по абсолютной величине значения твердости многослойного покрытия.

## ВЫВОДЫ

1. Используемые в работе режимы нанесения вакуумно-дуговых покрытий позволяют получать путем чередования слоев ZrN и TiN сверхтвердые многослойные системы.

2. Покрытия, полученные при  $U_b = -140 \dots -200$  В, отличаются высокой степенью текстурированности с осью текстуры [111] как в ZrN-, так и TiN-слоях.

3. Уменьшение  $\lambda$  на субструктурном уровне сопровождается ростом микродеформации в ZrN-слоях и увеличением периода кристаллической решетки как в ZrN-, так и TiN-слоях.

4. Увеличение числа границ при уменьшении  $\lambda$  приводит к увеличению твердости до 45 ГПа, что значительно превосходит твердость как ZrN, так и TiN в однослойных покрытиях.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Nanostructured coatings* / Edited by: Cavaleiro, Albano; De Hosson, Jeff Th. M. Springer-Verlag, 2006, 648 p.

2. А.А. Андреев, О.В. Соболев, В.Ф. Горбань, В.А. Столбовой, В.В. Мамон. Исследование фазового состава, структуры и свойств многослойных вакуумно-дуговых нанокристал-

лических покрытий Ti-Mo-N // *Физическая инженерия поверхности*. 2010, т. 8, №1-2, с. 4-19.

3. V.M. Beresnev, O.V. Sobol', A.D. Pogrebnjak, P.V. Turbin, S.V. Litovchenko. Thermal stability of the phase composition, structure, and stressed state of ion-plasma condensates in the Zr-Ti-Si-N system // *Technical Physics*. 2010, v. 55, issue 6, p. 871-873.

4. Пат. № RU2390578, РФ. Способ получения эрозионно-стойкого покрытия, содержащего нанослои, для лопаток турбомашин из титановых сплавов / А.М. Смыслов, М.К. Смылова, А.Д. Мингажев и др. / Открытия. Изобретения, 2007.

5. Siao-Fan Chen, Yu-Chu Kuo, Chaur-Jeng Wang, Sung-Hsiu Huang, Jyh-Wei Lee, Yu-Chen Chan, Hsien-Wei Chen, Jenq-Gong Duh, Tsung-Eong Hsieh. The effect of Cr/Zr chemical composition ratios on the mechanical properties of CrN/ZrN multilayered coatings deposited by cathodic arc deposition system // *Surface & Coatings Technology*. 2013, v. 231, p. 247-252.

6. F. Lomello, M. Arab Pour Yazdi, F. Sanchette, F. Schuster, M. Tabarant, A. Billard. Temperature dependence of the residual stresses and mechanical

properties in TiN/CrN nanolayered coatings processed by cathodic arc deposition // *Surface & Coatings Technology*. 2014, v. 238, p. 216-222.

7. P. Wieceński, J. Smolik, H. Garbacz, K.J. Kurzydłowski. Failure and deformation mechanisms during indentation in nanostructured Cr/CrN multilayer coatings // *Surface & Coatings Technology*. 2014, v. 240, p. 23-31.

8. В.М. Анищик, В.В. Углов, С.В. Злоцкий, В.А. Емельянов, В.Н. Пономарь, В.А. Ухов. Многослойные наноструктурированные покрытия TiN/ZrN: структура и механические свойства // *Перспективные материалы*. 2003, №4, с. 75-78.

9. O.V. Sobol', A.A. Andreev, S.N. Grigoriev, V.F. Gorban', M.A. Volosova, S.V. Aleshin, V.A. Stolbovoi. Effect of high-voltage pulses on the structure and properties of titanium nitride vacuum-arc coatings // *Metal Science and Heat Treatment*. 2012, v. 54, issue 3-4, p. 195-203.

10. 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.

*Статья поступила в редакцию 03.02.2015 г.*

## **ВПЛИВ ТОВЩИНИ БІСЛОЇВ TiN/ZrN НА СТРУКТУРУ І ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОШАРОВИХ ПОКРИТТІВ, ОТРИМАНИХ ВАКУУМНО-ДУГОВИМ ВИПАРОВУВАННЯМ**

*О.В. Соболев, А.О. Андреев, В.Ф. Горбань, В.О. Столбовий, Н.В. Пинчук, А.О. Мейлехов*

Методами рентгенівської дифрактометрії, електронної мікроскопії та мікроіндентування досліджені фазовий склад, структура, субструктура, твердість і модуль пружності вакуумно-дугових багатошарових покриттів системи TiN/ZrN, отриманих з різними товщинами двошарових періодів при постійних негативних потенціалах зміщення ( $U_b$ ) -140 і -200 В. Встановлено, що при дії цих потенціалів в процесі осадження покриттів, шари мононітридів ZrN і TiN формуються з переважною орієнтацією кристалітів (текстури) з віссю [111], перпендикулярній площині зростання. Збільшення числа границь при зменшенні товщини періодів призводить до підвищення твердості до 45 ГПа, що значно перевершує твердість кожного з шарів ZrN і TiN окремо.

## **INFLUENCE OF THE THICKNESS OF THE BILAYER TiN/ZrN ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF MULTILAYER COATINGS OBTAINED BY VACUUM-ARC EVAPORATION**

*O.V. Sobol', A.A. Andreev, V.F. Gorban', V.A. Stolbovoy, N.V. Pinchuk, A.A. Meylekhov*

Phase composition, structure, substructure, hardness and elastic modulus of vacuum-arc multilayer coatings of TiN/ZrN, obtained with different thicknesses bilayer periods at constant negative bias potential ( $U_b$ ) -140 and -200, was investigated by X-ray diffraction, electron microscopy and microindentation. It is established that under the action of these potentials during the deposition of layers mononitrides ZrN and TiN formed the preferred orientation of crystallites (texture) with the [111] axis perpendicular to the plane of growth. Increasing the number of boundaries with decreasing thickness of periods leads to increased hardness of 45 GPa, which is much greater than the hardness as ZrN and TiN single-layer coatings.