

06

## Особенности микроструктуры и свойств многоэлементных нитридных покрытий на основе TiZrNbAlYCr

© А.Д. Погребняк<sup>1</sup>, В.М. Береснев<sup>2</sup>, О.В. Бондар<sup>1</sup>,  
Я.О. Кравченко<sup>1</sup>, Б. Жоллыбеков<sup>3</sup>, А.И. Купчишин<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Сумский государственный университет, Сумы, Украина

<sup>2</sup> Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина

<sup>3</sup> Каракалпакский государственный университет им. Бердаха, Нукус, Узбекистан

<sup>4</sup> Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Алматы, Казахстан  
E-mail: alexp@i.ua

Поступило в Редакцию 17 апреля 2017 г.

Многокомпонентные наноструктурные покрытия на основе (TiZrNbAlYCr)N с высокой твердостью до 47 GPa получены вакуумно-дуговым методом. Исследовано влияние парциального давления азота  $P_N$  (при условии подачи постоянного потенциала смещения  $U_b = -200$  V на подложку) на изменение фазового состава, размеры кристаллитов и их связи с микроструктурой и твердостью. Повышение давления азота приводит к формированию двух фаз с характерными решетками ОЦК (период решетки 0.342 nm) и ГЦК с усредненными размерами нанокристаллитов 15 и 2 nm. При высоком давлении 0.5 Pa размер кристаллитов составляет уже около 7 nm для ГЦК-фазы, параметр решетки которой равен 0.437 nm. Увеличение размеров кристаллитов ГЦК-фазы до 3.5 nm и уменьшение размеров кристаллитов ОЦК-фазы до 7 nm приводит к значительному повышению твердости осажденных покрытий.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.03.45575.16826

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) с числом атомов переходных и тугоплавких металлов не менее пяти активно применяются в последние годы как при изучении фундаментальных вопросов (получение покрытий и исследование их новых свойств и структуры), так и прикладных (использование изделий с данными покрытиями в самых разнообразных сферах человеческой деятельности: от биосовместимых

имплантантов до космических технологий) [1–6]. Получение нитридов и карбидов из ВЭС позволяет существенно улучшить такие характеристики материалов, как радиационная стойкость, сопротивление износу, коррозии и др. В настоящее время получено и исследовано большое количество различных многоэлементных сплавов, в том числе с высокой энтропией смешения [7–10], но при этом нитридные покрытия на их основе далеко не всегда обладают необходимыми физико-механическими свойствами. Поэтому задача создания нитридных покрытий из многоэлементных сплавов, обладающих высокой твердостью, сопротивлением износу и повышенной коррозионной стойкостью, до сих пор актуальна. В настоящей работе описывается новый состав нитридных покрытий на основе многоэлементного сплава TiZrNbAlYCr, а также приводятся результаты исследования их структуры и свойств.

Покрытия осаждались вакуумно-дуговым методом на подложки из нержавеющей стали на установке „Булат-6“ при различных парциальных давлениях азота, равных 0.05, 0.27 и 0.5 Pa. В процессе осаждения на подложку подавался постоянный потенциал смещения  $U_b = -200$  V, при этом температура подложки ( $T_s$ ) составляла около 300°C, расстояние от катода 200 mm. Покрытия наносились из прямоточного потока (т.е. нефилтруемого потока), ток дуги 100 A, ток фокусирующей катушки 0.5 A. Для осаждения многоэлементных покрытий изготовлен сложный катод следующего состава: Ti — 25 at.%, Zr — 20 at.%, Nb — 20 at.%, Cr — 25 at.%; Al — 7 at. %, Y — 3 at. %. Катод был изготовлен при помощи установки искрового плазменного спекания SPS 25-10. Время осаждения 1 h, общая толщина 7.0  $\mu$ m. Исследования структурно-фазового состояния осажденных покрытий проводились на установке X'Pert PANalytical с шагом 0.05 deg, микротвердость измерялась на установке ДМ-8 при нагрузке 50 g.

Разделение профилей на составляющие фрагменты проводилось с использованием программного обеспечения PowderCell. Элементный анализ и исследование сечения покрытий проводились методом растровой электронной микроскопии с микрозондом EDS на микроскопе JEM-7001 TTLS (JEOL) в режимах SEI и Compto.

Результаты исследования морфологии поверхности покрытий, полученных при разных парциальных давлениях азота (0.05, 0.27 и 0.5 Pa), показывают, что возрастание давления приводит к уменьшению средних размеров капельных фаз, которые формируются на поверхности

Элементный состав покрытий (TiZrNbAlYCr)N, осажденных при различных парциальных давлениях азотной атмосферы

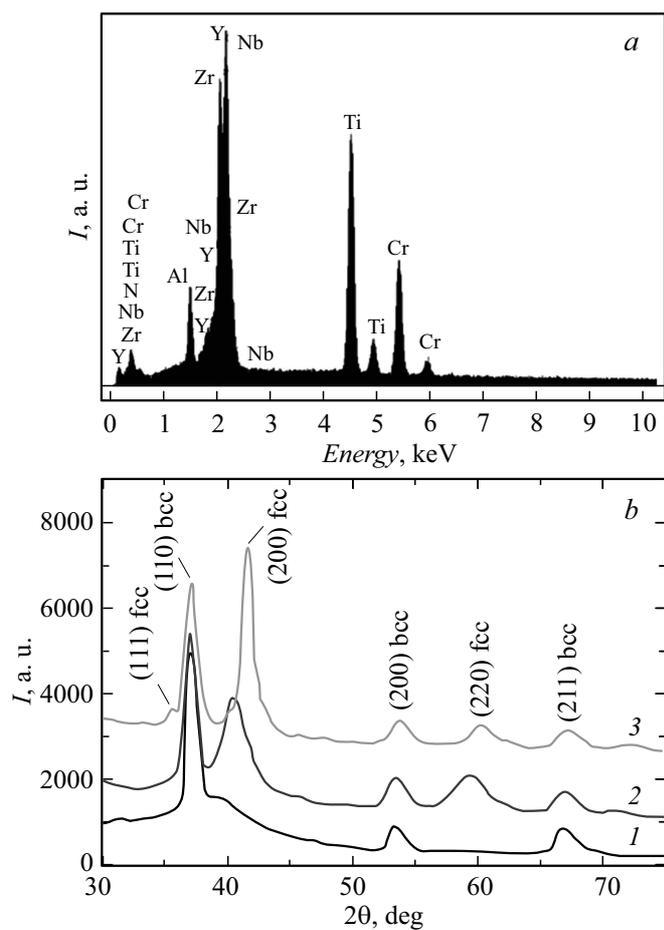
Элемент	0.05 Pa		0.27 Pa		0.5 Pa	
	wt.%	at.%	wt.%	at.%	wt.%	at.%
N	2.1	8.9	0.5	2.3	4.7	21.6
Al	2.00	4.55	2.1	5.14	3.7	7.3
Y	4.26	2.99	4.37	3.22	4.47	2.6
Zr	24.31	16.32	26.10	18.77	22.95	14.0
Nb	27.49	18.13	28.85	20.38	23.9	14.2
Ti	21.75	27.82	19.77	27.08	21.32	25.0
Cr	18.09	21.29	18.31	23.11	18.96	15.3
Всего	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

покрытия, при этом их характерные размеры изменяются от  $1.1 \mu\text{m}$  при  $0.05 \text{ Pa}$  до  $0.2 \mu\text{m}$  при  $0.5 \text{ Pa}$ . Одной из причин является возникновение катодных пятен первого типа (наряду с катодными пятнами второго типа) [7], коэффициент эрозии которых значительно ниже, что ускоряет возврат частиц на катод в результате столкновений с атомами и молекулами газа. Однако наибольшее снижение коэффициента эрозии происходит в случае образования на поверхности катода тугоплавких соединений газ–металл (таких как TiN) с более высокими температурами плавления [11].

Исследования элементного состава покрытий, результаты которых приведены в таблице и на рис. 1, показывают, что с увеличением рабочего давления азотной атмосферы не только происходит насыщение покрытий атомами азота, но и наблюдается повышение содержания легких атомов Al в осажденных покрытиях.

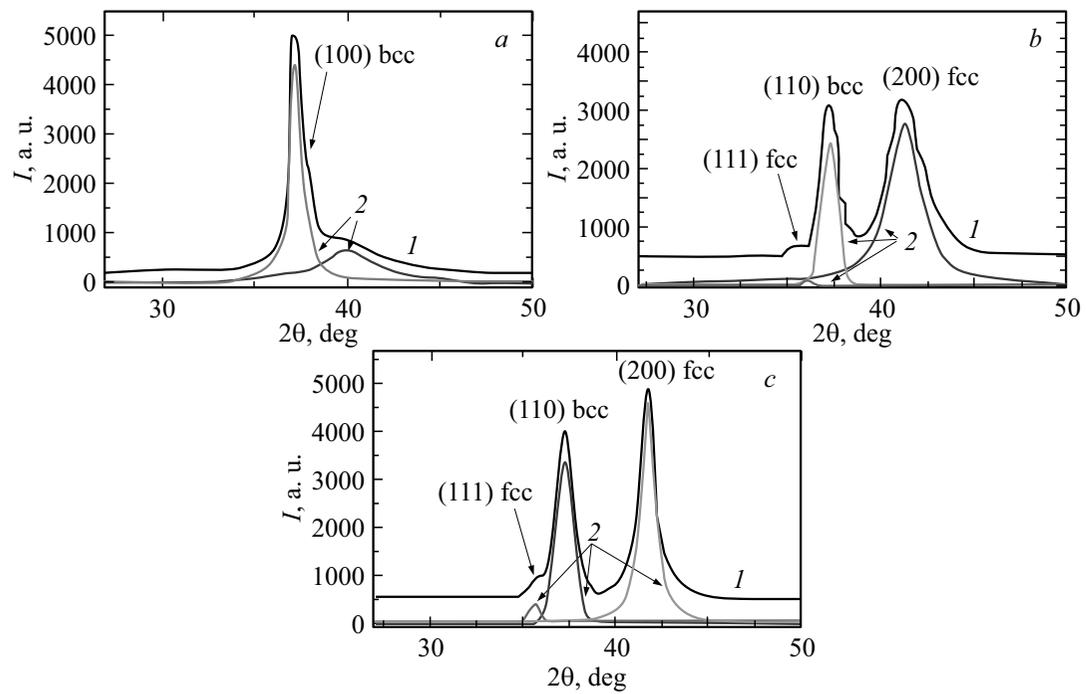
Исследование фазового состава (рис. 2) показало, что при использовании наименьшего давления  $P_N = 0.05 \text{ Pa}$  при формировании покрытий в соответствующих спектрах регистрируется система дифракционных линий от твердого раствора металлических атомов с характерной ОЦК (bcc)-решеткой и средним размером кристаллитов  $15 \text{ nm}$ , в то время как период решетки равен  $0.342 \text{ nm}$ .

Разделение дифракционной кривой на составляющие профили (рис. 2, а) показывает, что в покрытии также формируются нанокрис-



**Рис. 1.** *a* — энергодисперсионный спектр покрытия системы  $(\text{TiZrNbAlYCr})\text{N}$ , осажденного при  $P_N = 0.5$  Па, *b* — участки дифракционных спектров покрытий системы  $(\text{TiZrNbAlYCr})\text{N}$ , полученных при  $P_N = 0.05$  (1), 0.27 (2) и 0.5 Па (3).

таллические образования с размером областей упорядочения около 2 nm. На дифракционных спектрах это проявляется в виде широкого галообразного профиля со стороны больших углов.



**Рис. 2.** Фрагменты дифрактограмм снятых с покрытий системы  $(\text{TiZrNbAlYCr})\text{N}$ , полученных при  $P_N = 0.05$  (a), 0.27 (b) и 0.5 Pa (c). 1 — исходный спектр, 2 — выделенные профили.

На дифракционном спектре покрытия системы  $(\text{TiZrNbAlYCr})\text{N}$ , полученного при 0.27 Pa (см. рис. 1, *b*, спектр 2 и рис. 2, *b*), пик, соответствующий кристаллитам ОЦК-фазы, является близким к рассмотренному ранее как по положению, так и по ширине. Галообразный размытый пик от второй составляющей переходит в более упорядоченный пик, смещенный в сторону больших углов дифракции, при этом пересчет по уширению рефлекса дает величину около 3.5 nm. Полученный спектр соответствует появлению нитридной фазы с решеткой типа NaCl [111] с учетом появления еще одного пика в районе 60 deg.

Содержание азотной составляющей в покрытии, полученном при наибольшем давлении 0.5 Pa, превышает 21 at.% (см. рис. 1 и таблицу). Дифракционный спектр такого покрытия содержит две явно выраженные системы дифракционных пиков от ОЦК-фазы с характерным периодом 0.342 nm и ГЦК (fcc)-фазы (структурного типа NaCl) с характерным периодом 0.437 nm (рис. 2, *c*), при этом средний размер кристаллитов составил 7 nm.

Вторая система пиков на всех трех спектрах предположительно принадлежит формируемой второй ГЦК-фазе. В этом случае наблюдаемое смещение в сторону меньших углов, отмеченное стрелкой на рис. 2, и размытие дифракционных рефлексов при уменьшении  $P_N$  можно связать с образованием дефектов упаковки при смещении плоскостей решетки, не стабилизированных азотным наполнением. Причина данного явления — высокая энергия металлических частиц, бомбардирующих покрытие при низком давлении и подаче на подложку отрицательного потенциала смещения ( $U_b = -200 \text{ V}$ ). Большие различия в размерностях атомов ВЭС приводят к деформированию пленки как на микро-, так и на макроуровнях и стимулируют образование дефектов упаковки. При большем давлении рабочего газа в камере происходит уменьшение средней энергии осаждаемых частиц, на которой сказываются потери при столкновениях в межэлектродном промежутке, а также наблюдается уменьшение деформации покрытия и увеличение насыщения покрытия атомами азота. Атомы азота образуют химические связи с металлической основой и занимают характерные для решетки типа NaCl октаэдрические междуузлия. В результате они препятствуют сдвиговому перемещению плоскостей с образованием дефектов упаковки. Отмеченные выше структурные изменения приводят к повышению твердости покрытия, осажденного при самом большом парциальном давлении азота (0.5 Pa).

Измерения микротвердости покрытий (TiZrNbAlYCr)N на приборе ДМ-8 при нагрузке 50 g показывают, что при  $P = 0.5$  Pa микротвердость по Виккерсу составила  $HV_{0.05} = 46.9$  GPa, что позволяет классифицировать осажденные покрытия как сверхтвердые.

Таким образом, повышение давления в камере осаждения в диапазоне от 0.05 до 0.5 Pa оказывает влияние на характер морфологии покрытий (TiZrNbAlYCr)N, в частности количественно и качественно уменьшает капельную составляющую на поверхности конденсата. Изменения в фазово-структурном состоянии покрытий определяют различия в их механических свойствах. Результаты измерений указывают на повышение твердости при большом парциальном давлении в 0.5 Pa до значений в 46.9 GPa.

Работа выполнена в рамках бюджетных тематик № 0115U000682 „Разработка материаловедческих основ структурной инженерии и вакуумно-плазменных сверхтвердых покрытий с целью достижения необходимых функциональных свойств“ и № 0116U002621 „Физические основы формирования состава и свойств боридных, нитридных и боронитридных пленок на основе переходных металлов для машиностроения“.

Авторы признательны О.В. Соболю за помощь в интерпретации результатов рентгеноструктурного анализа.

## Список литературы

- [1] Погребняк А.Д., Багдасарян А.А., Якущенко И.В., Береснев В.М. // Успехи химии. 2014. Т. 83. В. 11. С. 1027–1061.
- [2] Miracle D.B., Senkov O.N. // Acta Mater. 2017. V. 122. P. 448–511.
- [3] Pogrebnjak A.D., Yakushchenko I.V., Bondar O.B., Beresnev V.M., Oyoshi K., Ivasichin O.M., Amekura H., Takeda Y., Opielak M., Kozak C. // J. Alloys Compd. 2016. V. 679. P. 155–163.
- [4] Pogrebnjak A.D., Yakushchenko I.V., Bagdasaryan A.A., Bondar O.V., Krause-Rehberg R., Abadias G., Chartier P., Oyoshi K., Takeda Y., Beresnev V.M., Sobol O.V. // Mater. Chem. Phys. 2014. V. 147. P. 1079–1091.
- [5] Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C.R., Braic M. // Surf. Coat. Tech. 2012. V. 211. P. 117–121.
- [6] Киреева И.В., Чумляков И.В., Победенная З.В., Выродова А.В., Куксгаузен А.В., Поклонов В.В., Куксгаузен Д.А. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. В. 13. С. 51–57.

- [7] *Pogrebnyak A.D.* // *J. Nanomater.* 2013. V. 2013. P. 780125 (1–12).
- [8] *Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Cao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P.* // *Prog. Mater. Sci.* 2014. V. 61. P. 1–93.
- [9] *Tsai D.C., Chang Z.C., Kuo B.H., Shiao M.H., Chang S.Y., Shieu F.S.* // *Appl. Surf. Sci.* 2013. V. 282. P. 789–797.
- [10] *Tsai M.H., Wang C.W., Lai C.H., Yeh J.W., Gan J.Y.* // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 92. P. 052129(1–3).
- [11] *Андреев А.А., Саблев Л.П., Григорьев С.Н.* Вакуумно-дуговые покрытия. Харьков: НИЦ ХФТИ, 2010. 318 с.