

05;13.1

## Влияние толщины наноразмерного слоя на структуру и свойства многослойных покрытий TiN/MoN

© А.Д. Погребняк, В.М. Береснев, О.В. Бондар,  
G. Abadías, P. Chartier, Б.А. Постольный, А.А. Андреев,  
О.В. Соболев

Сумский государственный университет, Сумы, Украина

E-mail: alexp@i.ua

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина

Institute P<sup>2</sup>, University of Poitiers, Chasseneuil-Futuroscope, France

ННЦ „Харьковский физико-технический институт“, Харьков, Украина

Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“, Харьков, Украина

Поступило в Редакцию 8 июля 2013 г.

Обнаружено влияние толщины наноразмерного слоя на изменение структуры и свойств нанокompозитных многослойных покрытий TiN/MoN. С помощью метода Arc-PVD были получены многослойные покрытия (чередующиеся) TiN/MoN. Толщина нанослоев была выбрана 2, 10, 20 и 40 nm. Обнаружено формирование двух фаз TiN(ГЦК) и  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N. Соотношение концентрации Ti и Mo меняется с изменением толщины слоя. Максимальное значение твердости, полученное для разных толщин слоев, не превышает 28–31 GPa. Стойкость TiN/MoN при резании и триботехнических испытаниях значительно больше, чем при тестах изделий с покрытиями из TiN. В наноструктурных многослойных покрытиях при толщинах слоя 10 и 20 nm наблюдается наименьшее значение коэффициента трения 0.09–0.12.

Многослойные, многокомпонентные и наноструктурные покрытия в последнее время являются основой для реализации задач по защите изделий с различными функциональными назначениями, такими как твердость, износ, коррозионная стойкость к высокотемпературному окислению, усталость и т.д. [1–4]. Хорошо известно, что покрытия из TiN [3–6] и MoN [1,2] обеспечивают защиту от износа (при нанесении их на режущий инструмент для труднообрабатываемых деталей), а в

отдельных случаях защищают от коррозии. Однако термостойкость данных покрытий (одинарных из TiN и MoN) не очень высокая. При достижении температуры 550–600°C покрытия начинают окисляться и резко уменьшается их твердость [7,8]. Поэтому разработка многослойных наноструктурных покрытий с высокими физико-механическими и триботехническими свойствами на основе TiN/MoN для увеличения спектра защитных функций является актуальной задачей физики твердого тела и материаловедения. В связи с этим было бы интересно исследовать наноструктурные слои, которые состоят из комбинации чередующихся слоев TiN и MoN, их структуру и свойства при изменении толщин слоев из этих нитридов от 2 до 40 nm.

Для осаждения наноструктурных многослойных покрытий из TiN/MoN (чередующихся) использовали вакуумно-дуговую установку „Булат-6“ с двумя испарителями (Ti и Mo) [2]. Установка снабжена источником постоянного напряжения (от 5 до 1000 V), генератором импульсного напряжения с регулируемой амплитудой импульсов в пределах 0.5–2 kV и частотой следования 0.5–0.7 kHz. Осаждали наноразмерные слои (из TiN и MoN) толщиной около 2, 10, 20, 40 nm и общей толщиной покрытия от 6.8 до 8.2  $\mu\text{m}$ .

Для получения полной информации об элементном составе покрытий была использована установка резерфордовского обратного рассеяния (RBS) на ионах He<sup>+</sup> с энергией 1.5 MeV (угол рассеивания  $\theta = 170^\circ$ , при нормальном падении зондирующих ионов на образцы, энергетическое разрешение детектора 16 keV, доза ионов гелия 5  $\mu\text{C}$ ) [9]. Использовался микропучок протонов ( $\mu$ -PIXE) с начальной энергией 1.4 MeV на базе электростатического ускорителя IAP (Сумы) с размером пучка 0.5  $\mu\text{m}$  (заряд  $3 \cdot 10^{-10}\text{C/pixel}$ , растр  $50 \times 50$ , шаг сканирования 0.5  $\mu\text{m}$ ) [10].

Исследование микроструктуры и элементного состава покрытий проводили с помощью нескольких электронно-ионных растровых микроскопов (Quanta 200 3D, Quanta 600 FE-SEM), оснащенных детектором рентгеновского излучения системы PEGASUS 2000. Использовался также растровый электронный микроскоп JEOL-7001F с микроанализатором EDX (Япония). Структуру и фазовый состав покрытий изучали с помощью XRD-анализа (Bruker Advanced 8) в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Измерение твердости и модуля упругости проводили на установке производства компании CSM (Швейцария). Трибологические исследования проводили с помощью скрэч-теста REVETEST (CSM

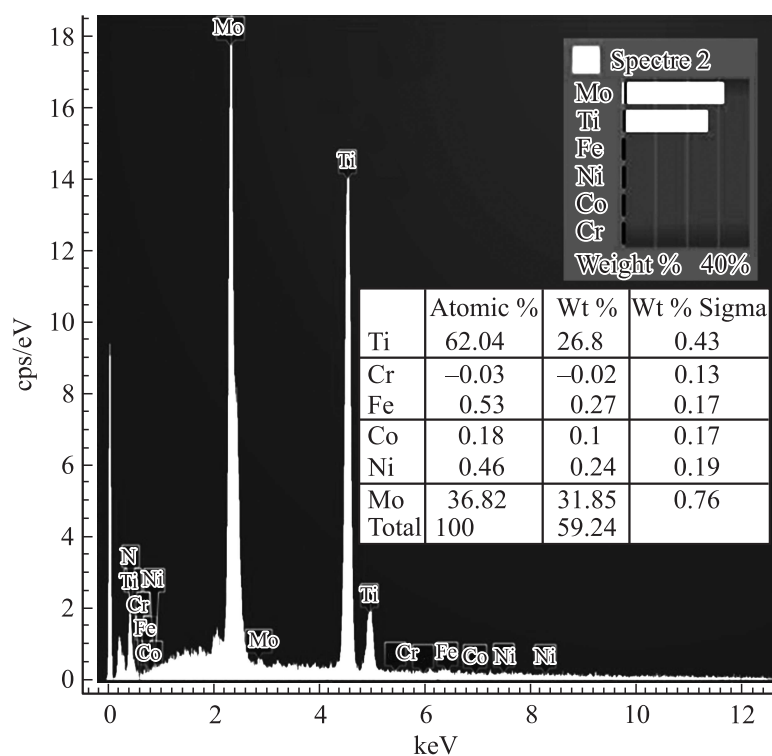
Instruments), где измеряли коэффициент трения  $\mu$ , стойкость к износу и акустическую эмиссию при вдавливании пирамидки Rokwell-C. Были приготовлены поперечные шлифы для анализа многослойных покрытий и определения их толщины. Степень совершенства текстуры ( $\Delta\psi$ ) определялась по ширине на полувысоте дифракционной линии, снятой при  $\theta$ -сканировании. Выделение дифракционных профилей в случае их наложения осуществлялось при помощи компьютерной программы разделения накладывающихся линий „New\_profile“, разработанной НТУ „ХПИ“. Объемная доля фаз в покрытии рассчитывалась по стандартной методике, учитывающей интегральную интенсивность и отражательную способность нескольких линий каждой из фаз. Анализ фазового состава проводился с использованием картотеки ASTM.

При толщине слоя около 2 nm в покрытии формируется только одна фаза с ГЦК кубической решеткой (структурный тип NaCl) при малом потенциале подложки  $-40\text{ V}$ . Осаждение при увеличении потенциала подложки до  $-230\text{ V}$  приводит к образованию двухфазной системы TiN и высокотемпературной  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N с соотношением фаз в TiN/MoN, равным 90/10 соответственно. Причиной появления двухфазного состояния является интенсивная ионная бомбардировка, которая способствует измельчению нанозерен и началу формирования межфазных границ. При этом происходит формирование отдельных слоев Mo<sub>2</sub>N с кубической решеткой и, соответственно, образование межфазной границы. Формирование же отдельных слоев Mo<sub>2</sub>N с кубической решеткой и образование межфазной границы в свою очередь приводит к росту напряжений в фазе TiN и увеличению периода в напряженном сечении. В этом случае структура покрытий является столбчатой [11].

При увеличении толщины слоя до 10 nm происходит формирование двухфазного структурного состояния со средним содержанием TiN и  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N кубических фаз 60 и 40 vol.%, что близко к такому соотношению концентраций Ti и Mo, полученных с помощью EDX, как 62.3 и 36.8 at. % соответственно (рис. 1).

На следующей иллюстрации (рис. 2) представлено сечение наноструктурного покрытия и видны чередующиеся слои (наноразмерные) TiN — темные участки и MoN — светлые участки (которые хорошо различаются при данном увеличении).

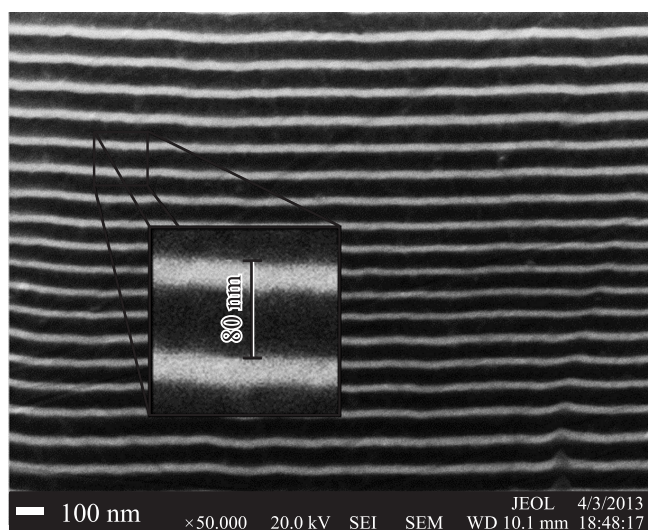
Появление значительного удельного объема межфазных границ из-за высокого содержания второй  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N фазы сопровождается развитием



**Рис. 1.** Энергодисперсионный спектр, полученный на образце с многослойным нанокompозитным покрытием при толщине слоя 10 nm.

высоких сжимающих напряжений в нитриде титана и достижением максимального значения твердости 32 GPa (рис. 3, а).

Обращает на себя внимание то, что в слоях нитрида молибдена только фаза  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N и отсутствует фаза  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>N, хотя обе эти фазы могут формироваться в случае формирования покрытия с помощью вакуумно-дугового осаждения [2]. Это можно объяснить двухстадийностью формирования фазового состава многослойного наноструктурного покрытия [12–14]. В начальный момент роста Mo<sub>2</sub>N определяющим

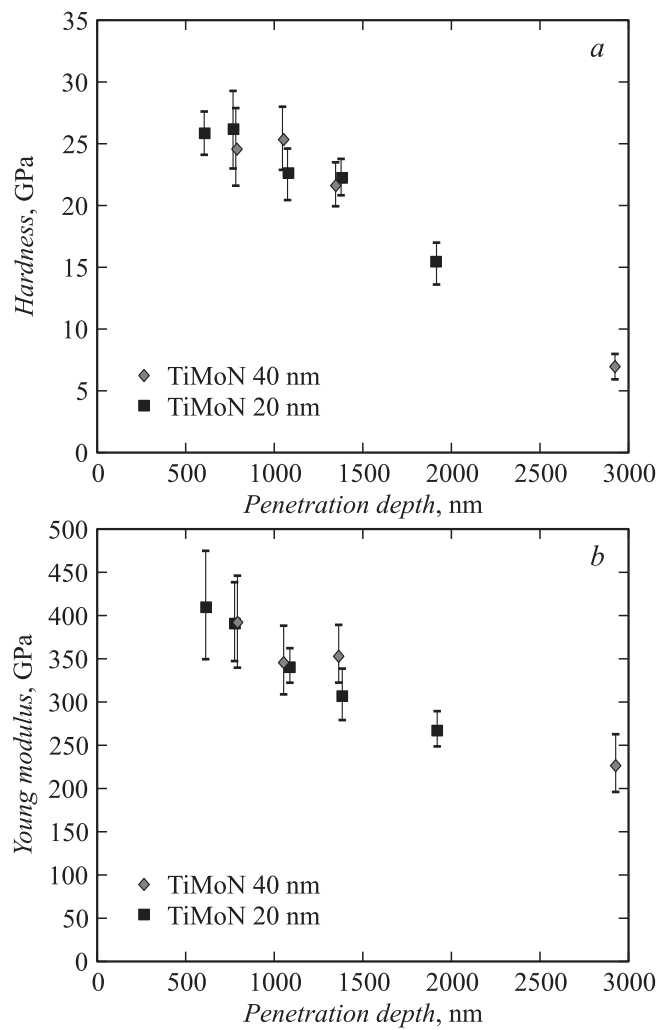


**Рис. 2.** Микрофотография фрагмента сечения многослойного наноструктурного покрытия Ti–Mo–N. Толщина слоя 40 nm.

зарождение фактором является атомная последовательность базисной TiN решетки. Таким образом, при росте слоя нитрида молибдена происходит стабилизация кубической модификации  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N, которая вследствие действия структурных макронапряжений при достижении относительно большой толщины сопровождается сбросом макродеформации и образованием межфазной границы [9,10,15].

Для образцов с покрытиями при толщине слоя около 20 nm с более толстыми TiN и Mo<sub>2</sub>N слоями объемное содержание фаз достаточно точно соответствует ожидаемому по данным EDX анализа — 70 at.% TiN и 30 at.% Mo<sub>2</sub>N. Увеличение толщины слоя до 40 nm приводит к увеличению объемной доли Mo<sub>2</sub>N до 40%, а твердость в то же время имеет самое низкое значение (не превышает 26 GPa), модуль упругости 392 GPa (рис. 3, *b*).

Анализ трибологических свойств показывает, что шероховатость *Ra* достигает 0.3  $\mu$ m, коэффициент трения изменяется от 0.09 до 0.12. Критическая нагрузка (при которой начинает разрушаться покрытие)



**Рис. 3.** Характеристики микротвердости TiN/MoN: зависимость микротвердости  $H$  (a) и модуля упругости  $E$  (b) при толщине слоя 20 и 40 nm от глубины вдавливания индентора.

составляет от 425 N при толщине слоя около 40 nm и достигает 610–648 N при толщине 10 и 2 nm. Таким образом, чем меньше толщина слоя, тем выше значение нагрузки, что свидетельствует о том, что в последнем случае нанозерна обволакивает один монослой нитрида. Поэтому прочность нанокompозита увеличивается путем предотвращения сдвига границ зерен (проскальзывания). Возможным механизмом повышения твердости в этих гетероструктурах, согласно модели Кохлера [9], является перенос валентного заряда, уменьшение размера нанозерна и уменьшение энтропии смешивания [9,10]. Наименьший износ наблюдался при условиях осаждения для толщин слоев 2 и 10 nm, а также составлял 0.148 у контртела и у покрытия  $2.327 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$ . Отжиг образцов в течение 2 h до температуры 800°C в печи в вакууме  $10^{-2}$  Pa приводит к уменьшению напряжений сжатия и небольшому росту нанозерен до 10–15% (не более).

Работа выполнялась в рамках научно-технической программы сотрудничества с Университетом Пуатье (University of Poitiers, France), а также комплексных государственных бюджетных программ „Разработка основ формирования сверхтвердых наноструктурных многокомпонентных покрытий с высокими физико-механическими свойствами“ (№ 0112U001382) и „Физические принципы плазменной технологии для комплексной обработки многокомпонентных материалов и покрытий“ (№ 0113U000137с).

## Список литературы

- [1] Kazmanli M.K., Urgen M., Cakir A.F. // Surface and Coatings Technology. 2003. V. 167. P. 77–82.
- [2] Коротяев А.Д., Мошков В.Ю. и др. // Физическая мезомеханика. 2005. Т. 8. (5). С. 103–116.
- [3] Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. // УФН. 2009. Т. 179. С. 35–64.
- [4] Погребняк А.Д., Пономарев А.Г., Шпак А.П., Куницкий Ю.А. // УФН. 2012. Т. 182. № 3. С. 287–321.
- [5] Погребняк А.Д., Береснев В.М., Демьяненко А.А., Байдак В.С., Комаров Ф.Ф., Каверин М.В., Махмудов Н.А., Колесников Д.А. // ФГТ. 2012. Т. 54. В. 9. С. 1764–1771.
- [6] Veprek S., Argon A.S., Zhang R.F. // Philos Mag. Lett. 2007. V. 87. P. 955–966.

- [7] *Musil J.* // Surf. Coat. Tech. 2012. V. 207. P. 50–65.
- [8] *Veprek S., Veprek-Heijman M.G.J.* // Thin Solid Films. 2012. V. 522. P. 274–282.
- [9] *Bojko E.B., Komarov F.F., Karwat Cz.* et al. // Vacuum. 2005. V. 78. P. 241–245.
- [10] *Zukowsky P., Komarov F.F., Karwat Cz.* et al. // Vacuum. 2009. V. 83. P. S204–S207.
- [11] *Koehler J.S.* // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. P. 547–552.
- [12] *Ляшенко Я.А., Хоменко А.В., Метлов Л.С.* // ЖТФ. 2010. Т. 80. В.8. С. 120–126.
- [13] *Zukowski P.V., Koltunowicz T.N., Partyka J.* et al. // Vacuum. 2009. N 83. P. S280–S283.
- [14] *Khomenko A.V., Prodanov N.V.* // Condensed Matter Physics. 2008. V. 11. N 4 (56). P. 615–626.
- [15] *Koltunovicz T.N., Zukowski P., Fedotova V.V.* et al. // Acta Physica Polonica. 2011. V. 120. N 1. P. 39–42.