

## Структура и свойства слоистых покрытий легированного нитрида титана с металлической капельной фракцией

© С.В. Овчинников, В.В. Нейфельд, А.В. Воронов

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
634055 Томск, Россия  
e-mail: ovmLMPiN@ispms.ru.

Поступило в Редакцию 18 августа 2023 г.

В окончательной редакции 4 декабря 2023 г.

Принято к публикации 25 декабря 2023 г.

С использованием методик электронной микроскопии, индентирования, скрэтч и трибологии изучены структурно-фазовое состояние и механо-трибологические свойства слоистых покрытий легированного нитрида титана в зависимости от состава слоев и при разной доле фракции капель бронзы в поверхностном слое. Установлены морфологические особенности роста на различных масштабных уровнях, критические концентрации элементов, соответствующие структурным и фазовым превращениям, структурные особенности роста покрытия в области капель.

**Ключевые слова:** многокомпонентный нитрид, бронза, слоистая структура, электронная микроскопия, твердость, скрэтч, трибология.

DOI: 10.61011/JTF.2024.02.57087.202-23

### Введение

В настоящее время перспективным направлением синтеза функциональных покрытий является получение многоэлементных мультислоевых или нанокompозитных покрытий вследствие их высоких механических, антикоррозионных и износостойких свойств [1,2]. Одним из видов таких покрытий являются композитные покрытия, содержащие включения мягкой металлической фазы в твердой матрице, которые одновременно показывают высокую твердость, вязкость [3] и адаптацию трибологических свойств в широком температурном интервале [4–6].

Известно, что среди таких покрытий хорошо зарекомендовали себя покрытия с включениями медной фазы, которая ввиду своей хорошей пластичности может повысить вязкость разрушения и снизить коэффициент трения в триботестах [7–10]. Например, в [9] для покрытий TiAlN (Ag, Cu) лучшие механические и антибактериальные свойства получены при концентрации меди около 20 at.%, в [10] показано, что коэффициент трения и скорость износа уменьшаются с ростом концентрации меди, так что при 17 at.% меди величина износа составляет  $\sim 7.7 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3$ , что примерно на порядок ниже, чем для стальной подложки.

Вместе с тем очевидно, что возможности повышения свойств определяются структурно-фазовым состоянием покрытий в целом и характеристиками мягкой фазы в частности — ее объемной долей, размерами частиц, характером распределения и сопряжения с матрицей, пластичностью и прочностью. Все эти параметры до некоторой степени можно контролировать за счет изменений условий синтеза или последующей термической обработки покрытий. С нашей точки зрения, первая возможность наиболее просто может быть реализована

при использовании дугового испарения или комбинированного магнетронно-дугового метода получения покрытий при регулировании интенсивности потока капельной фракции и ее дисперсности. При целенаправленном подборе данных параметров и выборе системы элементов покрытий могут быть получены практически значимые результаты. Например, для систем покрытий TiN-(Ti,Al)N, TiN-(Ti,Mo,Al)N, ZrN-(Zr,Mo,Al)N и CrN-(Cr,Mo,Al)N на режущем инструменте отмечается положительное влияние капель на резание, которое, как полагают авторы, связано с формированием промежуточного слоя твердой смазки в области капель [11].

Несмотря на то что в настоящее время имеется ряд работ по моделированию закономерностей формирования капель в покрытиях (см. ссылки 28–37 в [11]), разнообразие и сложность факторов кристаллизации капель и их влияния на структуру и свойства покрытий делает необходимым проведения всесторонних экспериментальных исследований. Одним из таких исследований является настоящая работа, в которой изучены слоистые покрытия системы Ti-Al-Si-Cu-Fe-Mn-N, полученные комбинированным магнетронно-дуговым способом осаждения. Выбор данной системы элементов обусловлен ее возможностями формировать слои с различной структурой [12,13], в том числе содержащие включения капельной фракции за счет испарения катода бронзы в дуговом разряде. Слоистая архитектура исследуемых покрытий является традиционной для износостойких покрытий и образована металлическим подслоем, слоями, несущими нагрузку, и верхним слоем, определяющим трибологические свойства покрытий. Задачами работы было определение структурно-фазового состояния и механо-трибологических свойств покрытий в зависимо-

сти от концентраций легирующих нитрид TiN примесей и объемной доли капельной фракции бронзы.

## 1. Методика эксперимента

Для синтеза покрытий использовали модернизированную, оснащенную дуговым испарителем и системой безмасляной откачки на основе форвакуумного спирального насоса ISP-1000 (Anst Iwata, Japan) и криогенного насоса CryoTorr-250F (СТИ Cryogenics, USA), установку магнетронного напыления покрытий „Квант“ [14]. Слоистые покрытия системы Ti-Al-Si-Cu-Fe-Mn-N получены несбалансированным магнетронным распылением мишени Ti (сплав ВТ 1–0 (mass.%): Ti — 99.24–99.7, Fe — до 0.25, С — до 0.07, Si — до 0.1, N — до 0.04, О — до 0.2, Н — до 0.01), составной мишени  $Al_8O_5Si_{10}Cu_{10}$ , полученной запрессовкой медных вставок в диск сплава Al-Si, и дуговым испарением катода бронзы (Cu — 85.5, Al — 10, Fe — 3, Mn — 1.5 mass.%) на подложки стали ШХ 15 и твердого сплава Т15К6 в смеси аргона и азота при общем давлении  $\approx 0.3$  Па, температуре 300°C и расстояниях между подложками и мишенями 60–90 мм. Перед нанесением покрытий подложки были механически полированы, последовательно промыты в ацетоне, этиловом спирте и дистиллированной воде при воздействии ультразвука.

После получения в камере рабочего вакуума  $\sim 3 \cdot 10^{-3}$  Па и нагрева образцов было выполнено последовательное осаждение слоев Ti в течение 5 min и TiN (в течение 16 min) при неподвижном положении подложек относительно мишени Ti и мощности ее распыления 1300 W, потенциале смещения на подложках –100 V, общем давлении 0.3 Па и парциальном давлении азота 0.06 Па для слоя TiN. В дальнейшем было проведено напыление слоев TiAlSiCuN в течение 60 min и TiAlSiCuFeMnN (верхний слой с каплями бронзы, время напыления 45 min) при вращении подложек с частотой 10 rpm и одновременном распылении и испарении компонентов, соответствующих слоям мишеней. Подробно условия осаждения легированных слоев четырех изученных покрытий представлены в табл. 1.

Изучение морфологии поверхности роста покрытий и получение фольг для электронно-микроскопического анализа их поперечных сечений выполнено на микроскопе Quanta 200-3D, тогда как собственно такой анализ — на просвечивающем микроскопе JEM-2100, который также использовался для определения элементного состава различных слоев методом энергодисперсионной спектроскопии (EDS). Твердость покрытий измерена по методике Оливера и Фарра [15] с использованием настольной системы индентирования (TTX NHT2) при разных нагрузках (5 и 20 mN) для качественного сопоставления твердости слоев в 10 отпечатках. Скрэтч-тесты выполнены на приборе Revetest RST фирмы CSM Instruments алмазным индентором Роквелла радиуса 200  $\mu$ m при максимальной нагрузке 40 N, длине царапины 6 mm и

**Таблица 1.** Условия осаждения легированных слоев слоистых покрытий системы Ti-Al-Si-Cu-Fe-Mn-N

Наименование покрытия, слоя	$W_{Ti}$ , W	$W_{AlSiCu}$ , W	$I$ , A	$P_{N_2}$ , Pa	$U_s$ , V
1, слой TiAlSiCuN	1300	150	—	0.066	–100
1, слой TiAlSiCuFeMnN	1300	150	30	0.07	–100
2, слой TiAlSiCuN	1300	150	—	0.066	–100
2, слой TiAlSiCuFeMnN	1300	150	50	0.07	–100
3, слой TiAlSiCuN	1300	400	—	0.066	–100
3, слой TiAlSiCuFeMnN	1300	400	30	0.07	–100
4, слой TiAlSiCuN	1300	400	—	0.066	–100
4, слой TiAlSiCuFeMnN	1300	400	50	0.07	–100

Примечание.  $W_{Ti}$ ,  $W_{AlSiCu}$  — мощности распыления мишеней Ti и AlSiCu соответственно;  $I$  — ток дугового разряда катода бронзы;  $P_{N_2}$  — давление азота;  $U_s$  — потенциал смещения подложки.

скорости нагружения 30 N/min. Трибологические свойства покрытий определяли, используя в качестве контртела шарик из стали ШХ15 диаметром 6 mm, нагрузку 1 N, линейную скорость 10 cm/s, радиус трэка 5 mm при влажности 70% и различных длинах триботрэка —  $\sim 3$  m (для определения скорости износа верхних слоев) и  $\sim 170$  m для оценки долговременного изменения коэффициента трения. Профилометрия поверхности трэков износа была выполнена с использованием контактного профилометра Alpha-Step IQ (KLA-Tencor, Milpitas, CA, USA) в шести поперечных сечениях каждого покрытия.

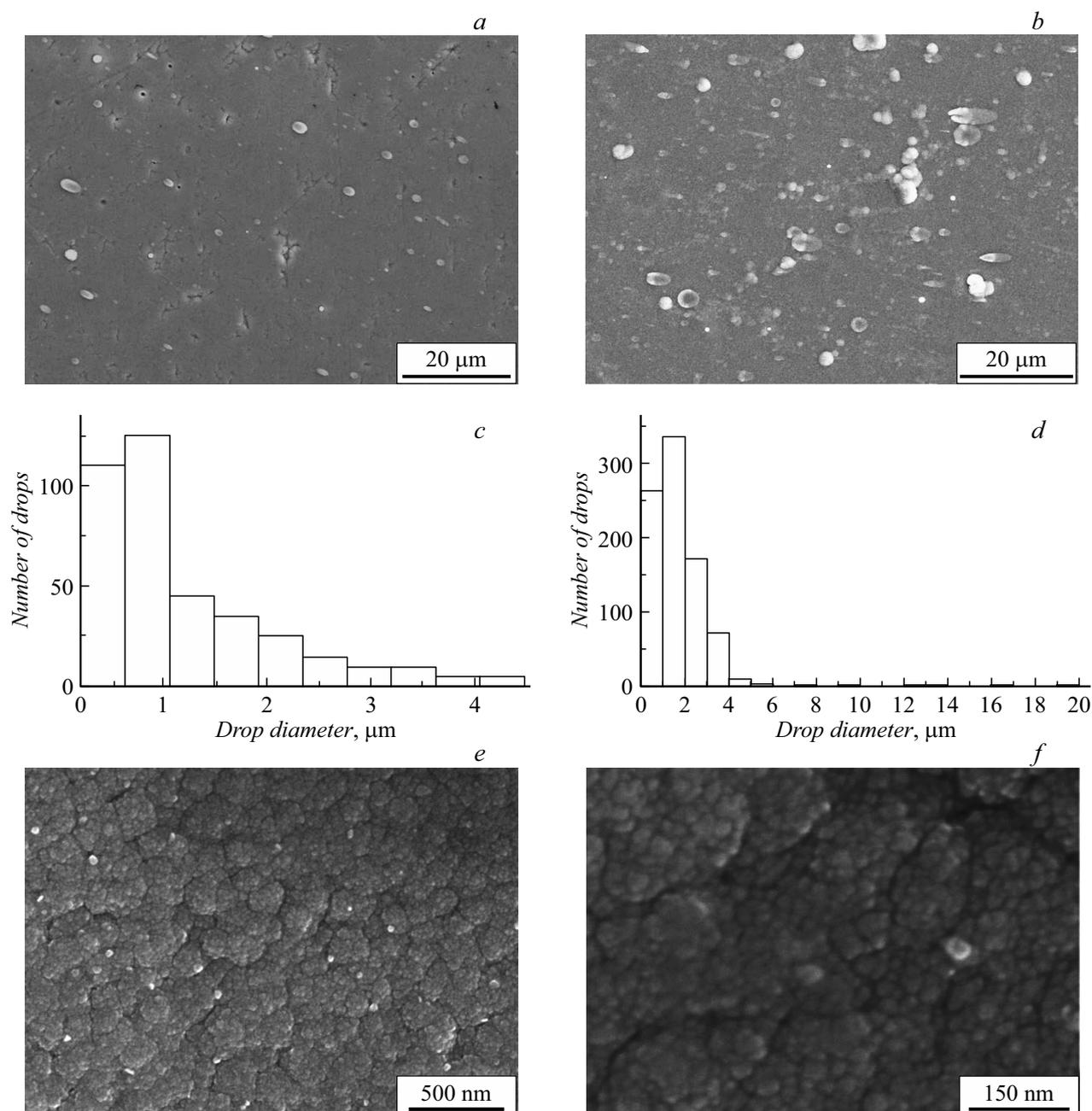
## 2. Результаты и обсуждение

### 2.1. Структура роста покрытий

В настоящем разделе мы будем рассматривать в основном структуру двух верхних слоев легированного многокомпонентного нитрида титана, поскольку структура слоев  $\alpha$ -Ti и нитрида TiN исследовалась достаточно давно и подробно [16].

Как очевидно из данных табл. 1, основными различными параметрами синтеза покрытий являются мощность распыления сплавной мишени AlSiCu и величина тока дугового испарителя катода бронзы. Эти факторы определяют элементный состав и структурно-фазовые превращения при росте, объемную долю капельной фракции, толщину и свойства покрытий.

Для оценки влияния величины тока дугового испарителя на морфологию поверхности роста и долю капельной фракции в верхнем слое TiAlSiCuFeMnN было



**Рис. 1.** Растровая микроскопия поверхности покрытий, отражающая низкую (*a*) и высокую (*b*) плотность капель с катода дугового испарителя, распределения капель по размерам (*c, d*) и характерную ячеистую морфологию структуры роста на различных масштабных уровнях (*e, f*), полученные для покрытий 1 (*a, c, e, f*) и 4 (*b, d*).

выполнено изучение поверхности сканирующей электронной микроскопией. Изображения поверхности роста покрытий при токах дугового испарителя 30 и 50 А приведены на рис. 1. Как видно из данных изображений, капли могут быть круглыми, линзовидными или в форме вытянутых полос. Эти изменения формы отражают такие условия осаждения, как вращение подложки с угловой скоростью порядка 10 гр/м и экранирование центральной части потока с катода, что обуславливает попадание части капель по касательной траектории на подложку.

Размеры капель меняются в широком диапазоне, который зависит от тока дугового испарителя и составляет от субмикронных размеров (от  $\sim 0.3 \mu\text{m}$ ) до десятков  $\mu\text{m}$  ( $\sim 20 \mu\text{m}$ ) при токе дуги 50 А, тогда как при токе дуги 30 А размер капель не превышает  $5 \mu\text{m}$ . Цифровая обработка изображений (5–6 изображений для каждого типа покрытий), подобных представленным на рис. 1, *a, b*, позволила выполнить оценочные расчеты с построением распределения капель по размерам (рис. 1, *c, d*) и оценить их поверхностную и объемную

доли в материале верхнего слоя. При этом в качестве приближения для большинства капель принималась сферическая форма, а для капель с большой неравноосностью (более 3) — форма эллипсоида. В этом приближении для покрытия, осажденного при токе дуги 30 А, объемная доля капель составляет около 1.5%, тогда как при токе дуги 50 А такая доля примерно равна 5%. Как видно из рис. 1, *c, d*, наибольшую долю капель составляют относительно мелкие (не более 2  $\mu\text{m}$ ) капли, тогда как доля крупных капель (более 5  $\mu\text{m}$ ) не превышает 1%. Приведенные распределения капель по размерам качественно подобны результатам [17], полученным при осаждении покрытия TiN при кратно более высоком токе дугового испарителя (120 А) и несколько отличаются от данных [18], где найдено экспоненциальное падение количества капель от их размера.

Морфология поверхности роста покрытий вне зоны капель включает, во-первых, относительно крупномасштабную ячеистую структуру, размеры ячеек которой могут достигать  $\sim 580\text{--}660\text{ nm}$  (рис. 1, *e*) при возможном их уменьшении в 2–3 раза. Часто эта структура выражена не четко в виде замкнутых границ, но фрагментарно, так что, по меньшей мере, можно видеть незамкнутые протяженные границы вокруг областей указанного размера. Во-вторых, крупные ячейки образованы более мелкими с размерами от  $\sim 10$  до 40 nm (рис. 1, *f*). Эти последние, как будет видно из данных электронной микроскопии на просвет, относительно близки к размерам областей когерентного рассеивания кристаллов верхнего слоя, так что в действительности могут быть границами кристаллов (зерен). Природа более протяженных границ не ясна, поскольку по данным микроскопии в тонких фольгах такие границы не обнаруживаются. Возможно, данные границы есть следствие локального топографического контраста, связанного с неоднородностями роста на указанных размерах. Во многих участках электронно-микроскопических изображений поперечных сечений поверхности можно отметить данный локальный рельеф.

Исследование элементного состава многокомпонентных нитридов различных слоев покрытий было выполнено в поперечных сечениях на тонких фольгах методом полуколичественного энергодисперсионного рентгено-спектрального анализа. Отметим следующие зависимости. Во-первых, при росте тока дугового испарителя в верхнем слое вполне ожидаемо обнаруживается повышение концентраций элементов дугового катода — Cu, Al, Fe. Например, при мощности распыления мишени AlSiCu 150 W рост тока дугового испарителя с 30 до 50 А приводит к увеличению концентрации Cu с 14.4 до 18.9 at.%, Al — с 10.0 до 11.0 at.%, Fe — с 0.5 до 0.8 at.%. В меньшей степени подобные изменения наблюдаются для мощности распыления отмеченной мишени 400 W, однако в данном случае абсолютные значения концентраций выше. В частности, при токе дугового испарителя 50 А в этом случае концентрация меди достигает 23 at.%, алюминия — около 19 at.%,

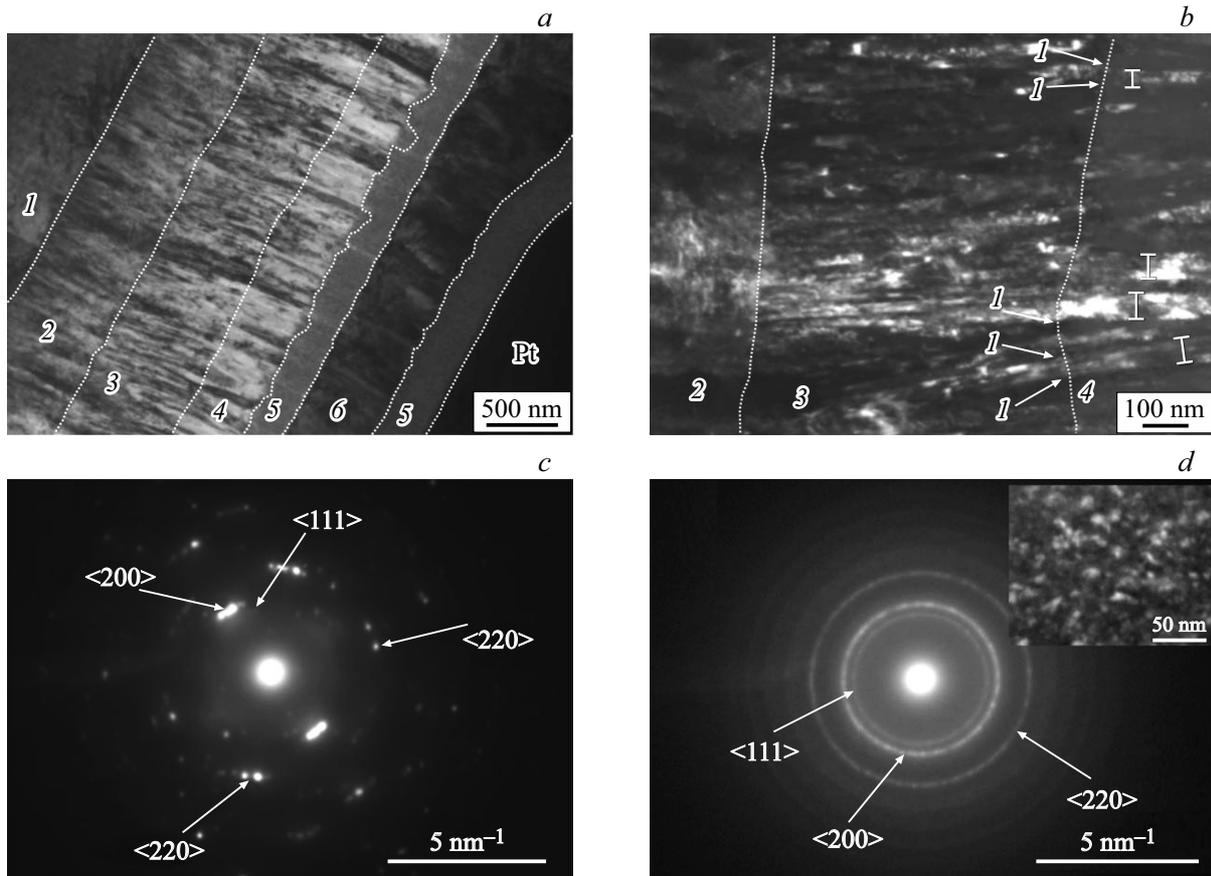
железа — порядка 1 at.%. Очевидно, что при этом концентрации Ti, N и Si уменьшаются, что может уменьшить как стабильность ГЦК решетки, так и влияние кремния на размеры кристаллов.

Во-вторых, при росте мощности магнетронного распыления мишени AlSiCu со 150 до 400 W в слое TiAlSiCuN наблюдается рост концентраций Al с  $\sim 8.7$  до 20 at.% и Si с  $\sim 3.7$  до 7.9 at.%. Но концентрация Cu при этом остается фактически неизменной, в диапазоне 3–4 at.%. Аналогичная ситуация с концентрацией меди может быть отмечена и для верхнего слоя при одинаковом токе воздействия дугового испарителя 30 А — в этом случае концентрации меди (13.5–14.5 at.%) также примерно одинаковы для мощностей распыления мишени AlSiCu 150 или 400 W. Возможно, это явление обусловлено увеличением вторичного (с поверхности покрытия) распыления меди при формировании нанокристаллической структуры, например, из области относительно „рыхлых“ границ кристаллов, где должна быть сегрегация меди ввиду ее нерастворимости в нитриде титана.

В-третьих, во всех слоях покрытия обнаруживаются в качестве примесных элементов углерод и кислород, средние концентрации которых достигают 2–3 at.%, а наибольшие значения — примерно в два раза выше. Возможно, наличие данных элементов связано с недостаточно качественной дегазацией оснастки камеры в процессе прогрева перед напылением покрытия. При таких относительно невысоких концентрациях, как известно [19,20], отмеченные элементы должны образовывать непрерывный ряд твердых растворов с нитридом титана.

Общее светлопольное изображение структуры слоистого покрытия при относительно низкой степени легирования его слоев представлено на рис. 2, *a*. Как видно из рисунка, общая толщина покрытия без учета капли составляет около 2.4  $\mu\text{m}$ , тогда как микроскопия и профилометрия показывают, что капли могут возвышаться над поверхностью не более чем на 1  $\mu\text{m}$ . Необходимо отметить, что границу между слоями TiN и TiAlSiCuN можно выделить по изменению контраста (линия контраста также совпадает с положением резкого пика на линии распределения концентраций Al и Si, тогда как сам контраст обусловлен уменьшением среднего атомного номера при замене титана в металлической подрешетке на более легкие алюминий и кремний), но границы столбчатых зерен во многих участках проходят сквозь нее непрерывно (см. стрелки 1 на рис. 2, *b*), т. е. для такой относительно невысокой степени легирования Si ( $\sim 4$  at.%) наблюдается эпитаксиальный рост через границу раздела слоев. Отсутствие роста искажений кристаллической решетки при легировании видно также из оценки по методике [21] ее изгиба-кручения, средняя величина которого для обоих слоев близка и составляет  $\sim 36^\circ/\mu\text{m}$ .

Вместе с тем, как видно, верхняя граница слоя TiAlSiCuN (граница между слоями 4 и 5 на рис. 2, *a*)



**Рис. 2.** Светло- (а) и темнопольное (b) обзорные изображения и картины дифракции структуры слоев TiAlSiCuN (c) и TiAlSiCuFeMnN (d), полученные при мощности распыления мишени AlSiCu 150 W и токе катода дугового испарителя CuAlFeMn 30 А; на 1 — подложка, 2 — слой  $\alpha$ -Ti, 3 — слой TiN, 4 — слой TiAlSiCuN, 5 — слой TiAlSiCuFeMnN, 6 — капля бронзы (a, b); на c и d показаны индексы характерных отражений от ГЦК структуры.

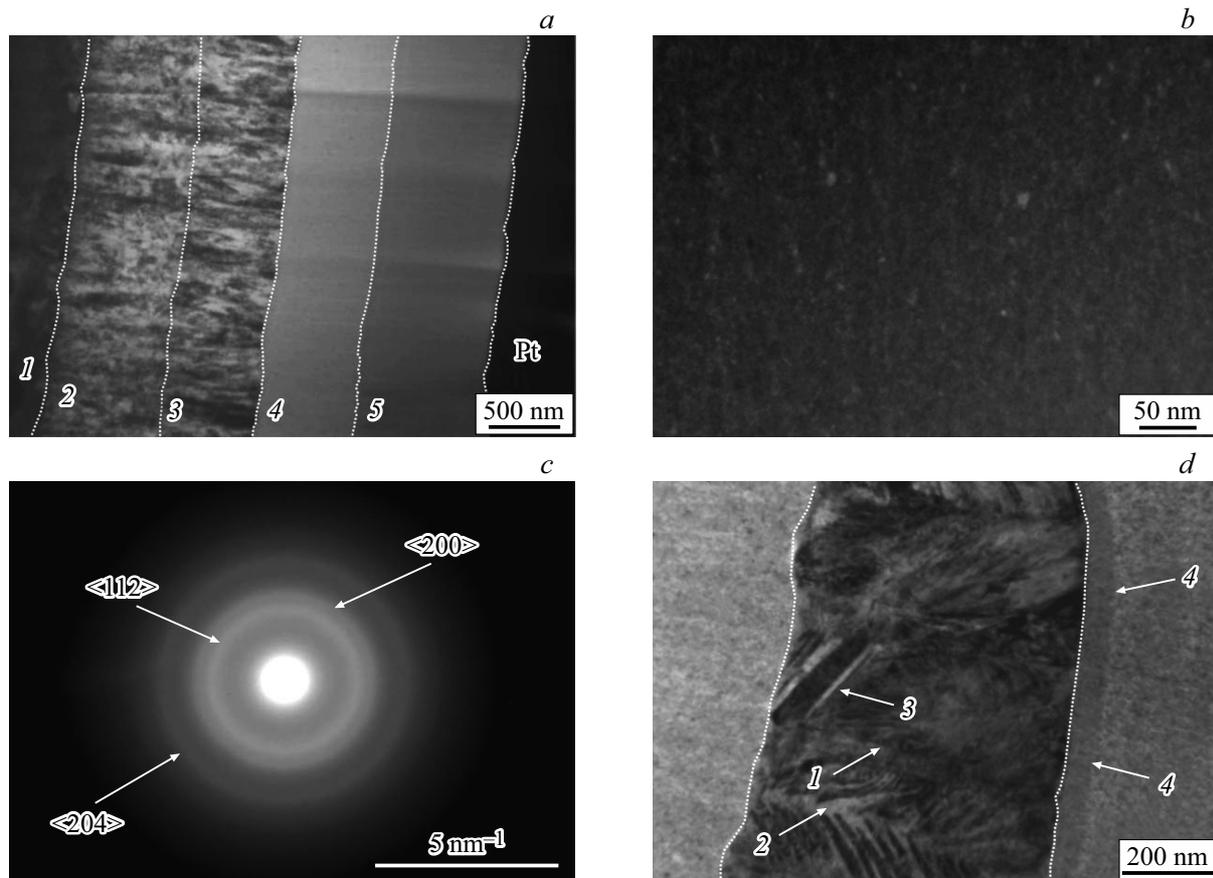
имеет выраженный рельеф, что отражает усиление конкурентного столбчатого роста в легированном слое, которое может быть заметно и по увеличению диаметра зерен с ростом покрытия. Подтверждает данное положение и картина дифракции структуры верхней части столбчатого слоя TiAlSiCuN (рис. 2, c), на которой показаны яркие отражения типа  $\langle 200 \rangle$  и  $\langle 220 \rangle$  ГЦК структуры, соответствующие текстуре  $\{100\}$  с параметром решетки  $0.426 \pm 0.001$  nm. Таким образом, этот слой является однофазным многокомпонентным нитридом указанного выше состава.

Близкое положение ряда таких одноименных рефлексов  $\langle 220 \rangle$  на картине дифракции с области  $170$  nm показывает азимутальную разориентировку соответствующих им объемов в диапазоне от  $4$  до  $16^\circ$ , что соответствует наличию как высоко-, так и малоугловых границ. Поэтому темнопольное изображение на рис. 2, b, полученное в одной из группы рефлексов  $\langle 200 \rangle$ , показывает наличие контуров экстинкции в нескольких смежных зернах. Их максимальные размеры (отдельные отмечены указателями на рис. 2, b) могут достигать  $60$  nm. Кроме того, обнаруживаются зерна и другой ориентации

по наличию рефлексов типа  $\langle 111 \rangle$ , однако их малая интенсивность показывает их малую объемную долю и размеры.

Картина микродифракции с верхнего слоя TiAlSiCuAlFeMnN показывает характерные квазиколецевые отражения. Расчет межплоскостных расстояний с их использованием позволяет идентифицировать ГЦК структуру с параметром решетки  $0.423 \pm 0.001$  nm (рис. 2, d), т.е. данный слой, как и нижележащий, является однофазным многокомпонентным нитридом, но дополнительное легирование привело к уменьшению размеров его кристаллов и параметра решетки.

Темнопольные изображения данной структуры (см. вставку на рис. 2, d) демонстрируют ее нанокристаллический характер с размером кристаллов (областей когерентного рассеивания) в диапазоне  $5$ – $20$  nm. В этой связи необходимо подчеркнуть, что в данном слое концентрация таких нерастворимых в равновесных условиях в нитриде титана элементов, как Al и Si, относительно невелика —  $\sim 10$  и  $3.2$  at.% соответственно. При таких концентрациях указанных элементов, как правило, в легированных нитридах переходных металлов формиру-



**Рис. 3.** Просвечивающая электронная микроскопия структуры высоколегированных слоистых покрытий 3 и 4; *a* — обзорно-светлопольное изображение; *b* — темнопольное изображение нанокристаллической структуры слоя TiAlSiCuN; *c* — картина микродифракции структуры слоя TiAlSiCuFeMnN; *d* — светлопольное изображение структуры капли с дугового катода CuAlFeMn. 1 — подложка, 2 — слой  $\alpha$ -Ti, 3 — слой TiN, 4 — слой TiAlSiCuN, 5 — слой TiAlSiCuFeMnN (*a, b*); *c* — три наиболее интенсивных отражения структуры Ti<sub>2</sub>N; *d* — точечные линии — границы капли, стрелки: 1 — граница столбчатого зерна, 2 — дендритный кристалл, 3 — пластинчатое выделение, 4 — верхняя граница высокодисперсного слоя TiAlSiCuFeMnN на капле.

ются неравновесные твердые растворы со структурой столбчатых зерен относительно большого (до 50 nm) диаметра [22,23]. Но концентрация другой нерастворимой примеси — меди — составляет  $\sim 14.5$  at.%. Ее вытеснение в граничные области кристаллов должно приводить к увеличению дисторсий кристаллической решетки (напряжений см., например, их оценки в [24]) на поверхности роста и, таким образом, прерывать эпитаксиальный рост с формированием новых центров зарождения кристаллов.

Результаты электронно-микроскопического изучения структуры высоколегированных (при мощности распыления мишени AlSiCu 400 W) покрытий представлены на рис. 3. Структура слоев  $\alpha$ -Ti и TiN (слои 2 и 3 на рис. 3, *a*) остается столбчатой и подобной представленной ранее на рис. 2. Однако следующий слой, TiAlSiCuN, ввиду, как уже отмечалось выше, более высокой концентрации легирующих элементов, в первую очередь кремния, изменяет структурное состояние и становится нанокристаллическим, что показывает темнопольное изображение его структуры на рис. 3, *b*.

Размеры большинства одиночных кристаллов лежат в диапазоне 3–5 nm, но наиболее крупные из них могут достигать 15 nm. Однако фазовое состояние данного слоя остается подобным слою аналогичного состава менее легированного покрытия, т.е. легированным нитридом титана с ГЦК структурой и параметром решетки  $0.424 \pm 0.001$  nm.

В следующем верхнем слое TiAlSiCuFeMnN кристаллическая структура по размерам кристаллов становится однородной при их величине не более 3 nm. Данные малые размеры кристаллов приводят к уширению квазикольцевых дифракционных отражений на микродифракции такой структуры, а также к повышенному уровню диффузного фона ввиду роста объемной доли границ кристаллов, что может быть видно из сравнений рис. 3, *c* и рис. 2, *d*. Кроме того, расчет картины микродифракции показывает, что отношение соответствующих отражениям межплоскостных расстояний иное, чем для ГЦК решетки. Элементный состав данного слоя характеризуется высокой концентрацией меди (19–23 at.%), которая, как известно [25], способствует снижению

**Таблица 2.** Величины твердости и модуля Юнга слоистых покрытий системы Ti-Al-Si-Cu-Fe-Mn-N при разных нагрузках индентирования

Основные условия синтеза	Нагрузка 5 mN		Нагрузка 20 mN	
	Твердость, GPa	Модуль Юнга, GPa	Твердость, GPa	Модуль Юнга, GPa
$W_{\text{AlSiCu}} = 150 \text{ W}, I = 30 \text{ A}$	10.8	255.13	12.44	293.12
$W_{\text{AlSiCu}} = 400 \text{ W}, I = 30 \text{ A}$	9.35	168.35	12.00	218.34
$W_{\text{AlSiCu}} = 150 \text{ W}, I = 50 \text{ A}$	9.57	233.15	11.2	267.16
$W_{\text{AlSiCu}} = 400 \text{ W}, I = 50 \text{ A}$	10.8	192.23	11.05	213.7

концентрации азота, что, видимо, является причиной низких концентраций легких элементов (суммарно для азота, кислорода и углерода до 30 at.%), вне области стабильности нитрида титана [26]. В этой связи подбор фазы, соответствующей рассчитанным межплоскостным расстояниям, показывает, что наиболее вероятным кандидатом по трем самым сильным отражениям, отмеченным на рис. 3, *с*, является фаза на основе нитрида  $\text{Ti}_2\text{N}$  (пространственная группа  $I41/amd$ ) с параметрами  $a \approx 0.422 \pm 0.001 \text{ nm}$ ,  $c \approx 0.922 \pm 0.001 \text{ nm}$ . Это согласуется с данными ([27], см. разд. 3.5.4) по параметрам тетрагональной фазы  $\text{Ti}_2\text{N}$ .

Рассмотрим представленную на рис. 3, *д* характерную структуру кристаллизации капель, изученную для нескольких (в данном случае, пяти) капель. Как видно, условия кристаллизации (относительно медленный отвод тепла нормально поверхности покрытия) обуславливают формирование столбчатой структуры (одна из границ такой структуры отмечена стрелкой 1 на рис. 3, *д*) твердого раствора легирующих элементов в меди (с дендритной кристаллами в отдельных зернах — стрелка 2 на рис. 3, *д*) с протяженными, на всю ширину столбчатых зерен, пластинчатыми выделениями интерметаллида  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  (стрелка 3 на рис. 3, *д*). Кроме того, обнаруживается особенность роста покрытия на капле, выраженная в формировании тонкого и более дисперсного по структуре слоя на ее поверхности, граница которого отмечена стрелками 4 на рис. 3, *д*. Возможно, такая модификация структуры обусловлена изменением с ростом покрытия соотношения между скоростью образования зародышей кристаллов и величиной поверхностной диффузии, которая определяет скорость их роста и конечные размеры. При малой толщине покрытия на капле ввиду высокой скорости отвода тепла через металл плотность зародышевых кристаллов относительно велика, тогда как в дальнейшем скорость отвода тепла через более толстый слой покрытия замедляется, что увеличивает время сохранения в нем повышенных температур и соответственно влияние диффузионных процессов.

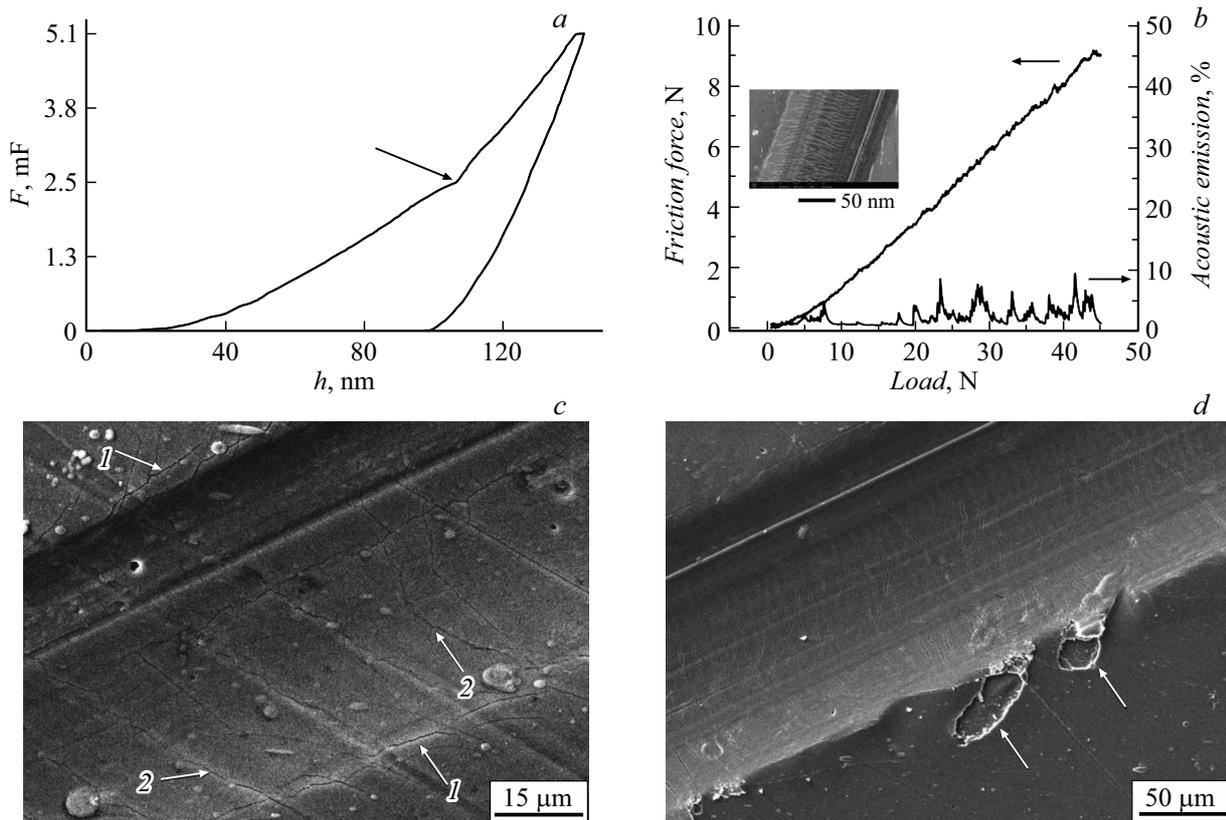
## 2.2. Свойства покрытий

Средние значения величин твердости и модуля Юнга покрытий, полученные при разных нагрузках инденти-

рования и приборной погрешности измерения  $\pm 5\%$ , приведены в табл. 2, а типичная кривая нагружения — на рис. 4, *а*. В данных измерениях использованы нагрузки 5 и 20 mN. Первая из них соответствует глубине проникновения индентора менее 150 nm, т.е. величина твердости определяется преимущественно свойствами верхних слоев  $\text{TiAlSiCuN}$  и  $\text{TiAlSiCuAlFeN}$  толщиной около 1  $\mu\text{m}$ , тогда как при второй нагрузке на значения твердости и модуля Юнга будут влиять все слои покрытия и, в незначительной степени, подложка для покрытий, полученных при мощности распыления мишени  $\text{AlSiCu}$  150 W. В этой связи необходимо отметить указанную стрелкой на рис. 4, *а* характерную точку изменения наклона кривой индентирования, отражающего увеличение вклада в твердость слоя  $\text{TiAlSiCuN}$ .

Как видно из табл. 2, с ростом глубины отпечатка твердость и модуль Юнга увеличиваются, т.е. поверхностный слой является более мягким, тогда как более низкие значения его модуля Юнга, вероятно, связаны с высокой объемной долей границ кристаллов. Понижение твердости и модуля Юнга обнаруживаются также и при росте тока дугового испарителя, что может быть обусловлено ростом объемной доли капельной фракции и концентрации меди (выделением наноразмерных кристаллов меди) в верхнем слое в этом случае. Но противоположную тенденцию изменения рассматриваемых характеристик с ростом тока дуги показывают покрытия при мощности магнетронного распыления мишени  $\text{AlSiCu}$  400 W. В настоящее время этот вопрос требует дополнительного изучения. Возможно, причиной такого изменения является рост дисперсности структуры и объемной доли границ кристаллов в верхнем слое, т.е. по существу его аморфно-кристаллическое состояние, а также отмеченное выше структурное превращение решетки.

Характерное поведение величины силы трения и уровня акустической эмиссии, а также РЭМ изображение царапины (вставка) в скретч-тестах при нагрузке около 35 N представлено на рис. 4, *б*. Результаты данных тестов показывают, что величина силы трения составляет примерно 20% от нормальной нагрузки, тогда как критическая нагрузка ( $L_{c1}$ ) образования трещин в покрытии находится в диапазоне 2.3–3.05 N и достигает наибольшего значения при токе дугового испарителя 50 A и



**Рис. 4.** Измерение твердости и скретч-тестирование образцов с покрытиями: *a* — кривая нагружения при индентировании низколегированного покрытия 1; зависимости силы трения и уровня акустической эмиссии от нагрузки (*b*), картина трещин (*c*) и единичные отслоения (*d*) при нагрузке порядка 35 N для скретч-теста низколегированного покрытия 2.

мощности распыления  $W_{\text{AlSiCu}}$  150 W. Вероятно, такое увеличение может быть связано с более высокой долей капельной фракции для данного режима синтеза, которая способствует релаксации приложенных напряжений.

Следует отметить, что первые трещины, параллельные краю царапины, формируются на ее краю в области действия изгибающих и растягивающих поверхностный слой напряжений (рис. 4, *c*, стрелки 1), тогда как трещины по сечению царапины и перпендикулярно ее краю (там, где действует нормальная сжимающая и тангенциальная растягивающая нагрузки) обнаруживаются при больших нагрузках — в диапазоне 4.5–5 N (рис. 4, *c*, стрелки 2). С ростом нагрузки плотность трещин растет и при нагрузке свыше 20 N трещины проходят через все сечение царапины, а расстояние между ними составляет 5–10  $\mu\text{m}$  (см. вставку на рис. 4, *b*). Тем не менее отслоения покрытий (за исключением единичных отслоений для покрытия 2, рис. 4, *d*) не обнаруживается, т. е. критическая нагрузка  $L_{c2}$ , характеризующая адгезионную прочность сцепления покрытия с подложкой, превышает 40–45 N (для разных покрытий), что является относительно высоким значением для покрытий на стальных подложках.

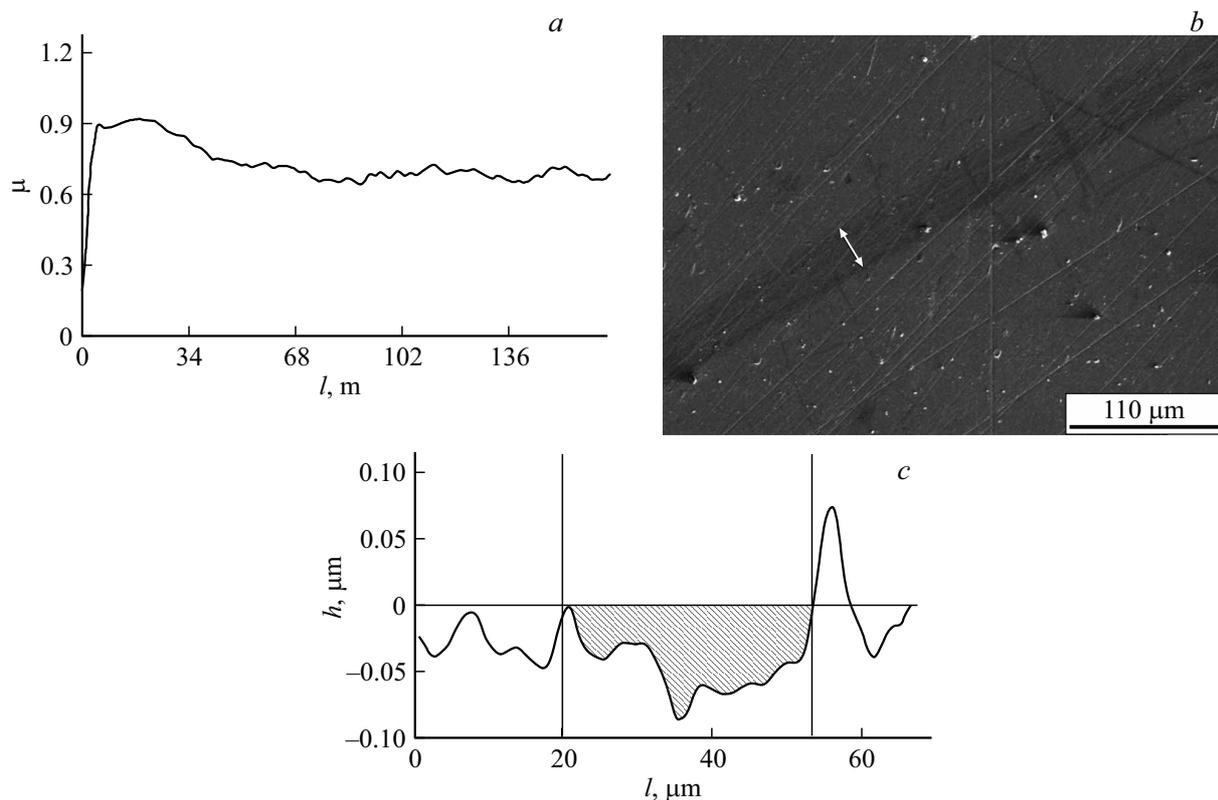
Характерные зависимости изменения коэффициента трения от длины пути контртела, профилограмма сече-

ния трека на начальных стадиях износа (для определения износостойкости собственно покрытия, длина пути трека 3 м) и его изображение приведены на рис. 5. Как видно из рис. 5, *a*, коэффициент трения практически с самого начала теста достигает высоких значений  $\sim 0.9$ , сохраняя данную величину до  $\sim 25$  м длины теста, с последующим падением до  $\sim 0.65$  на длине  $\sim 77$  м и колебаниями в диапазоне 0.65–0.73 до окончания теста (170 м, 4500 оборотов). Подобное поведение, иногда с менее выраженной стадией падения величины коэффициента, обнаруживается и для других покрытий и фактически не зависит сколько-нибудь заметно от доли капельной фракции.

На основе данных профилометрии и машинного вычисления площади поперечного сечения ( $S$ ) триботрека (рис. 5, *b, c*) несложно оценить коэффициент интенсивности изнашивания ( $k$ ) покрытия из соотношения:

$$k = (2\pi r S)/(LF), \quad (1)$$

где  $r$  и  $L$  — радиус и длина триотрека соответственно;  $F$  — величина приложенной нагрузки. После подстановки данных триботестов и профилометрии в (1) для покрытий были получены значения  $k$  в диапазоне  $(3.4\text{--}4.5) \cdot 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ . При этом износостойкость незначительно выше для покрытий, полученных при мак-



**Рис. 5.** Результаты трибологических испытаний образцов слоистых покрытий: зависимость коэффициента трения от длины пути трения (а), изображение триботрэка (отмечен стрелкой, б) и профиль поперечного сечения (заштрихован) дорожки износа (с) высоколегированного покрытия 3.

симальном токе дуги 50 А и мощности магнетронного распыления мишени AlSiCu 400 W.

Несмотря на то что в настоящей работе исследованы трибологические свойства многокомпонентной системы TiAlSiCuAlFeN, которая, насколько известно авторам, ранее не изучалась, представляет интерес сопоставление полученных значений трибологических характеристик с данными, найденными для аналогичных, близких по составу покрытий нитридов переходных металлов, легированных Cu, Al, Si. Как известно, (например, [28]), покрытия системы TiAlSiN имеют высокие механические свойства, но величины их трибологических параметров низкие [29,30]. В частности, как установлено в [30], величина коэффициента трения данного покрытия по стали при концентрации кремния в нем от  $\sim 4.5$  до 15 at.% составляет 0.6–0.75.

Изучение трибологических свойств легированных медью нитридов CrN, TiN, MoN [5,7,31–33] показывает, во-первых, что при столбчатой структуре покрытий и высокой концентрации меди ( $\sim 19$ –21 at.% и выше) не всегда удается провести триботесты ввиду быстрого износа покрытия [31,32], возможно ввиду формирования пор по границам столбчатых зерен [33]. Во-вторых, трибосвойства будут зависеть от способности системы формировать в процессе трения сложные двойные оксиды, снижающие коэффициенты трения и износа.

Для систем CrN-Cu, TiN-Cu [7,33] такие оксиды не образуются, так что коэффициент трения при содержании меди  $\sim 20$ –25 at.% [7] и  $\sim 13$  at.% [33] имеет значения от 0.6–0.75 до 0.95 соответственно. В других системах с медью, например, MoN-Cu [5], такие оксиды могут образовываться, чтократно снижает коэффициент трения, например, до  $\sim 0.22$  для концентрации Cu  $\sim 24$  at.% и трении в паре с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при нагрузке 3 N. При этом величина интенсивности износа составляет  $\sim 6 \cdot 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$  и снижается примерно в 7 раз при уменьшении концентрации меди до  $\sim 17$  at.%. Таким образом, измеренные в настоящей работе трибологические характеристики близки по своим значениям к полученным ранее для покрытий подобного состава с высокой концентрацией меди.

## Заключение

На основе выполненного исследования необходимо выделить следующие закономерности формирования структуры и свойств слоистых многофазных покрытий системы Ti-Al-Si-Cu-Fe-Mn-N, полученных комбинированным магнетронно-дуговым методом осаждения. Установлены количественные зависимости роста размеров и объемной доли капельной фракции от силы тока разряда дугового испарителя и отсутствие прямой пропорци-

ональности между изменениями силы тока дугового испарителя и отмеченными характеристиками капель. Показано, что в сравнении с другими легирующими элементами концентрация меди в покрытиях меняется нелинейно, так что при низких плотностях плазменных потоков с дугового испарителя ее величина практически не зависит от мощности магнетронного источника AlSiCu. Высказано предположение о вторичном распылении меди в нанокристаллической структуре как факторе данного явления.

Установлена морфологическая особенность роста нанокристаллического поверхностного слоя в виде ячеистой структуры субмикроразмерного и наноразмерного масштабных уровней. Показано, что переход в нанокристаллическое состояние с размерами кристаллов 3–20 nm слоев TiAlSiCuN и TiAlSiCuFeMnN происходит при достижении концентрации в них кремния на уровне 7–8 at.% (концентрация меди менее 4.5 at.%) или меди на уровне 14.5 at.% (концентрация кремния менее 3.5 at.%). Найдено, что при высоких концентрациях меди и кремния в верхнем слое TiAlSiCuFeMnN покрытия происходит структурное превращение ГЦК решетки легированного нитрида TiN в структуру, которая на основе расчетов может быть идентифицирована как объемноцентрированная тетрагональная решетка легированного нитрида Ti<sub>2</sub>N. Выполнено исследование структуры капель бронзы, которое свидетельствует об их столбчатой дендритной кристаллизации с выделением пластинчатых интерметаллидных фаз. Найдено формирование более дисперсного слоя роста покрытия на поверхности капель.

Проведены измерения величин твердости, прочностных свойств в скрэтч-тестах и трибологических характеристик покрытий. Для покрытий с малой степенью легирования нитрида титана примесными элементами — Al, Si, Cu, Fe, Mn — определено падение твердости и модуля Юнга поверхностных слоев с ростом доли капельной фракции, тогда как при их высокой степени легирования и нанокристаллическом состоянии ситуация противоположна. Результаты скрэтч-тестов показывают невысокую когезивную прочность, тогда как адгезионная прочность высока, при нагрузке отслоения покрытий от подложки не менее 40 N. В трибологических тестах на стационарной стадии трения установлены высокие значения коэффициента трения покрытий по стали ШХ 15, что фактически не зависит от доли капельной фракции. На основе профилометрии триботреков рассчитана износостойкость покрытий, величины которой находятся в диапазоне  $(3.4–4.5) \cdot 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ .

### Финансирование работы

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке программы фундаментальных научных исследований Института физики прочности и материаловедения СО РАН, проект № FWRW–2021–0003, с исполь-

зованием оборудования Томского материаловедческого центра Томского государственного университета.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] M.A. Al-Bukhaiti, K.A. Al-hatab, W. Tillmann, F. Hoffmann, T. Sprute. *Appl. Surf. Sci.*, **318**, 180 (2014). DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.03.026
- [2] J. Lin, J.J. Moore, B. Mishra, M. Pinkas, X. Zhang, W.D. Sproul. *Thin Solid Films*, **517**, 5798 (2009). DOI: 10.1016/j.tsf.2009.02.136
- [3] J. Musil. *Surf. Coat. Technol.*, **125**, 322 (2000). DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00586-1
- [4] H. Ju, N. Ding, J. Xu, L. Yu, Y. Geng, F. Ahmed. *Mater. Chem. Phys.*, **237**, 121840 (2019). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121840
- [5] C. Liu, H. Ju, J. Xu, L. Yu, Z. Zhao, Y. Geng, Y. Zhao. *Surf. Coat. Technol.*, **395**, 12581 (2020). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125811
- [6] H. Ju, N. Ding, J. Xu, L. Yu, I. Asemphah, J. Xu, G. Yi, B. Ma. *Surf. Coat. Technol.*, **345**, 132 (2018). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.04.021
- [7] J.C. Ding, T.F. Zhang, Z.X. Wan, H.J. Mei, M.C. Kang, Q.M. Wang, K.H. Kim. *Scanning*, **2018**, 1 (2018). DOI: 10.1155/2018/6491279
- [8] H.J. Mei, R. Wang, X. Zhong, W. Dai, Q.M. Coatings, **8**, 24 (2018). DOI: 10.3390/coatings8010024
- [9] H.D. Mejía, A.M. Echavarría, B.G. Gilberto. *Thin Solid Films*, **687**, 137460 (2019). DOI: 10.1016/j.tsf.2019.137460
- [10] D. Hernán Mejía, V.D. Perea, G. Gilberto Bejarano. *Surf. Coat. Technol.*, **381**, 125095 (2020). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.125095
- [11] A. Vereschaka, F. Milovich, N. Andreev, C. Sotova, I. Alexandrov, A. Muranov, M. Mikhailov, A. Tatarkanov. *Surf. Coatings Technol.*, **441**, 128574 (2022). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128574
- [12] A. Flink, T. Larsson, J. Sjöln, L. Karlsson, L. Hultman. *Surf. Coatings Technol.*, **200**, 1535 (2005). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.08.096
- [13] D. Yu, C. Wang, X. Cheng, F. Zhang. *Thin Solid Films*, **517**, 4950 (2009). DOI: 10.1016/j.tsf.2009.03.091
- [14] В.П. Сергеев, В.П. Яновский, Ю.Н. Параев, О.В. Сергеев, Д.В. Козлов, С.А. Журавлев. *Физическая мезомеханика*, **7** Ч. 2, 333 (2004).
- [15] W.C. Oliver, G.M. Pharr. *J. Mater. Res.*, **7** (6), 1564 (1992).
- [16] P.H. Mayerhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens. *Prog. Mater. Sci.*, **51**, 1032 (2006). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2006.02.002
- [17] В.В. Береговский, Д.В. Духопельников, М.К. Марахтанов, С.А. Щуренкова. *Вестник МГТУ им. Носова*, **4**, 29 (2008).
- [18] О.В. Крысина. Автореф. канд. дисс. Томск, Институт сильноточной электроники СО РАН, 2016.
- [19] L. Karlsson, A. Hörling, M.P. Johansson, L. Hultman, G. Ramanath. *Acta Mater.*, **50**, 5103 (2002). DOI: 10.1016/S1359-6454(02)00365-8
- [20] Ю.А. Нечаев, В.М. Камышов. *Известия АН СССР. Металлы*, **6**, 50 (1969).

- [21] А.Д. Коротаев, А.Н. Тюменцев, В.Ф. Суховаров. *Дисперсное упрочнение тугоплавких металлов* (Наука, Новосибирск, 1989)
- [22] Y.-C. Kuo, C.-J. Wang, J.-W. Lee. *Thin Solid Films*, **638**, 220 (2017). DOI: 10.1016/j.tsf.2017.07.058
- [23] K.A. Kuptsov, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.N. Sheveiko, D.V. Shtansky. *Acta Mater.*, **83**, 408 (2015). DOI: 10.1016/j.actamat.2014.10.007
- [24] S.V. Ovchinnikov, Yu.P. Pinzhin. *Rus. Phys. J.*, **59**, 799 (2016). DOI: 10.1007/s11182-016-0839-z
- [25] P. Patsalas, G. Abadias, G.M. Matenoglou, L.E. Koutsokeras, Ch.E. Lekka. *Surf. Coat. Technol.*, **205**, 1324 (2010). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.09.024
- [26] А.И. Гусев. *УФН*, **170** (1), 3 (2000). DOI: 10.3367/UFNr.0170.200001a.0003
- [27] А.И. Гусев. *Нестехиометрия, Беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле* (Физматлит, М., 2007)
- [28] S. Vepřek, H.-D. Männling, M. Jilek, P. Holubar. *Mater. Sci. Eng., A* **366**, 202 (2004). DOI: 10.1016/j.msea.2003.08.052
- [29] S. Ma, J. Procházka, P. Karvánková, Q. Ma, X. Niu, X. Wang, D. Ma, K. Xu, S. Vepřek. *Surf. Coat. Technol.*, **194**, 143 (2005). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.05.007
- [30] In-Wook Park, Sung Ryong Choi, Ju Huang Suh, Changyung Park, Kwang Ho Kim. *Thin Solid Films*, **447–448**, 443 (2004). DOI: 10.1016/S0040-6090(03)01122-2
- [31] V. Ezirmik, E. Senel, K. Kazmanli, A. Erdemir, M. Ürgen. *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 866 (2007). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2007.05.049
- [32] Jang Ho Shin, Qi Min Wang, Kwang Ho Kim. *Mater. Chem. Phys.*, **130**, 870 (2011). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.08.002
- [33] A. Öztürk, K.V. Ezirmik, K. Kazmanli, M. Ürgen, O.L. Eryilmaz, A. Erdemir. *Tribology Intern.*, **41**, 49 (2008). DOI: 10.1016/j.triboint.2007.04.008