

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПО ГЛУБИНЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ (Ti-Al-Zr-Nb-Y)N

П. В. Турбин

Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, Харьков

Поступила в редакцию 22.12.2014

Покрытия на основе системы (Ti-Al-Zr-Nb-Y)N формировались распылением многокомпонентного катода вакуумно-дуговым методом. Исследование распределения образующих элементов и примесей по глубине осуществлялось методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Установлена определенная неравномерность распределения образующих элементов по глубине покрытия и присутствие примесей, обусловленных методом и средой формирования, а также структурой катода.

Ключевые слова: метод вакуумно-дугового осаждения, многокомпонентные покрытия, примеси, элементное картирование.

РОЗПОДІЛ ЕЛЕМЕНТІВ ЗА ГЛИБИНОЮ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ (Ti-Al-Zr-Nb-Y)N

П. В. Турбін

Покриття на основі системи (Ti-Al-Zr-Nb-Y)N формувалися розпиленням багатоконпонентного катода вакуумно-дуговым методом. Дослідження розподілу утворюючих елементів і домішок за глибиною здійснювалося методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії. Встановлена певна нерівномірність розподілу утворюючих елементів за глибиною покриття і присутність домішок, зумовлених методом і середовищем формування та структурою катода.

Ключові слова: метод вакуумно-дугового осадження, багатоконпонентні покриття, домішки, елементне картування.

DEPTH DISTRIBUTION OF ELEMENTS IN MULTICOMPONENT COATINGS BASED ON THE SYSTEM (Ti-Al-Zr-Nb-Y)N

P. V. Turbin

Coatings based on the systems (Ti-Al-Zr-Nb-Y)N was deposited by sputtering of multicomponent cathode using vacuum arc method. Investigation of the depth distribution of elements and impurities was carried out by energy dispersive X-ray spectroscopy. Certain inhomogeneity of the depth distribution of the elements has been found within the coating along with the presence of impurities caused by the method and conditions of deposition as well as the structure of the cathode.

Keywords: method of vacuum arc deposition, multi-component coatings, impurities, elemental mapping.

ВВЕДЕНИЕ

В исследованиях последних нескольких лет получила развитие концепция создания нового класса ионно-плазменных покрытий — нитридов на основе многоэлементных материалов, в частности структур с равномерным распределением наноразмерных включений, или аморфных структур с более совершенными физико-механическими и химическими свойствами: высокая твердость при отжиге до температуры в 1000 °С; термическая

стабильность; повышенная стойкость к изнашиванию, коррозии и окислению; высокая прочность и ударная вязкость, а также достаточное сопротивление усталости в высокотемпературной среде [1—4].

Стабильность структуры, элементного состава и совершенные эксплуатационные характеристики многоэлементных систем обеспечивают создание на их основе нитридных покрытий, с целью улучшения эксплуатационных характеристик рабочей поверхности

деталей машин, режущего инструмента или применения их в качестве защитных пленок, препятствующих попаданию вредных примесей в приповерхностные слои изделий.

Данная работа посвящена исследованию распределения образующих элементов и примесей по глубине в ионно-плазменных покрытиях на основе системы (Ti-Al-Zr-Nb-Y)N, с целью выяснения путей совершенствования методов формирования подобных покрытий.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования распределения элементов по глубине на полированную поверхность образцов из стали 3 вакуумно-дуговым методом наносилось покрытие толщиной ~12 мкм путем распыления катода Ti + Al + Zr + Nb + Y (Zr — 29,33 ат. %, Ti — 18,75 ат. %, Al — 15,93 ат. %, Nb — 18,68 ат. %, Y — 17,31 ат. %) в среде молекулярного азота по следующей технологической схеме:

1) очистка поверхности ионами (Ti-Al-Zr-Nb-Y): время очистки $t = 10$ минут, давление $P = 5 \times 10^{-5}$ мм. рт. ст., ток дуги $I_d = 110$ А, потенциал на подложке $U_{mn} = 1300$ В;

2) нанесение подслоя (Ti-Al-Zr-Nb-Y) — время нанесения $t = 1$ мин;

3) нанесение покрытия на основе системы (Ti-Al-Zr-Nb-Y)N: ток дуги $I_d = 110$ А, фокусировка магнитного поля $I_{\phi} = 0$ А, потенциал на подложке $U_{mn} = 150$ В, $I_u = 1,5$ А, давление реакционного газа — азота $P_N = 1,2 \times 10^{-3}$ мм. рт. ст.;

4) время осаждения — 1 час.

Для последующих исследований были приготовлены шлифы образцов с покрытием. Исследование приготовленных шлифов и формирование изображений распределения элементов в покрытии по глубине осуществлялось посредством сканирующего электронного микроскопа JEOL 7000 FE.

Модель JEOL 7000 FE представляет собой автоэмиссионный растровый электронный микроскоп, который благодаря использованию в нем электронной пушки с полевой эмиссией (катодом Шотки) (Т-FE), передовой технологии формирования изображения и компьютерной технологии дает не только возможность наблюдения тонкой структуры

поверхности образца с высоким разрешением (2 нм), но и выполнения различных анализов:

— локальный анализ элементного состава (1 мкм²) методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX),

— катодолюминесцентный анализ (CLD).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены изображения распределения элементов по глубине в покрытии на основе системы (Ti-Al-Zr-Nb-Y)N с указанием определенных участков особенностей. Ниже (рис. 2) приведены картограммы распределения по глубине образующих элементов и примесей, появившихся в процессе формирования покрытия.

Особенными участками, т. е. такими, что характеризуются некоторым отклонением от достаточно гомогенного участка 5, являются диффузионная прослойка 2 (подслой) на границе с подложкой 1, тело покрытия (слои 3, 4 5), приповерхностный слой (6) сформированного покрытия и капельная фракция.

Приведенные на рис. 2 картограммы указывают на преобладающее распределение углерода в подслое 2 и в следующем выше за ним локальном слое 3. Выше к поверхности углерод не обнаруживается. Над подслоем (2) наблюдается присутствие азота, содержание которого равномерно возрастает от 19 до 40 ат. % в направлении к приповерхностному слою (6). Присутствие кислорода наблюдается выше подслоя (2) и достигает максимального количества в слое (4), в приповерхностном слое (6) его концентрация несколько снижается. Алюминий практически равномерно распределен по глубине покрытия в пределах 10 ат. % и только в слоях (2) и (5) его концентрация снижается почти в 2 раза. В капельной фракции алюминий отсутствует. Концентрация иттрия по глубине покрытия несколько неравномерна и возрастает от подслоя (2) к приповерхностному слою (6) в диапазоне 10—14 ат. %, существенно его концентрация снижается в подслое (2) и слое (4). Содержание циркония от подслоя (2) к слою (4) равномерно снижается от 14 до 6 ат. %, в слое (5) и в приповерхностном слое (6) концентрация циркония достигает 3 ат. %.

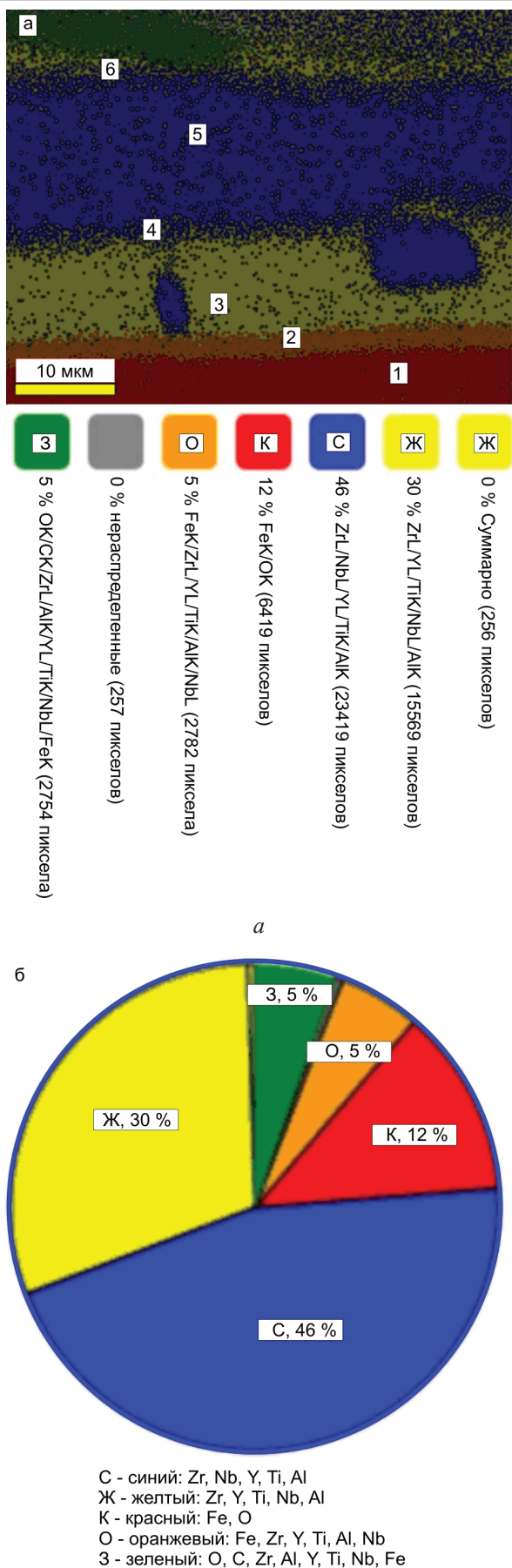


Рис. 1. Распределение образующих элементов по глубине покрытия на основе системы (Ti-Al-Zr-Nb-Y)N (а) с указанием гистограммы образующих элементов и примеси (б)

В капельной фракции содержание циркония повышено. Концентрация ниобия от подслоя (2) к приповерхностному слою (6) снижается от 16 ат. % до 6 ат. %, достигая минимальной концентрации в слое (4). Концентрация титана в подслое (2) составляет 7 ат. %, далее возрастает почти вдвое и практически удерживается на таком уровне, в приповерхностном слое (6) достигая концентрации 19 ат. %.

Таким образом, исходя из полученных картограмм, распределение образующих элементов и примесей по глубине покрытия весьма сложно, неравномерно и определяется динамикой среды в реакционной камере, временными характеристиками процессов формирования покрытия и, по-видимому, степенью изотропии распыляемого катода.

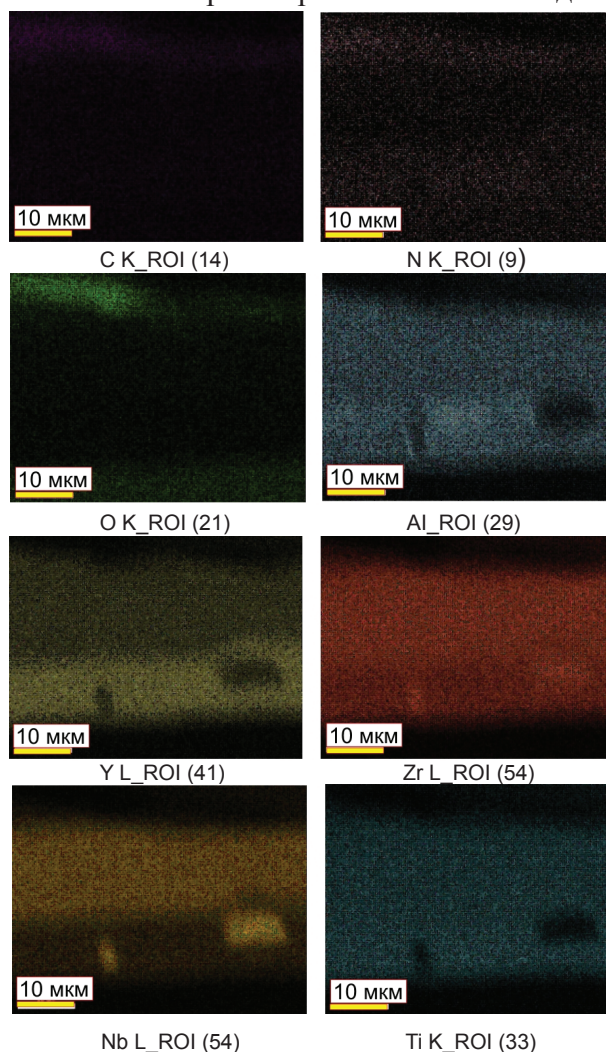


Рис. 2. Фрагменты картограмм распределения элементов в образце покрытия на основе системы (Ti-Al-Zr-Nb-Y)N

В процессе формирования покрытий использовался механизм изменения физико-

механических свойств многоэлементных покрытий путем упрочнения растворенными атомами. Архитектура многоэлементных покрытий конструируется на базе концентрированных твердых растворов и химических соединений. Меняя состав твердого раствора можно оптимизировать его физико-механические характеристики за счет изменения типа химической связи. При этом атомы примеси снижают подвижность дислокаций и повышают стабильность дислокационной структуры, т. е. замедляют процессы возврата и рекристаллизации [5]. С целью определения влияния распределения образующих элементов и примесей на свойства формируемых покрытий изучалась динамика элементов и примесей по глубине покрытия путем анализа картограмм и спектрограмм.

На рис. 3—8 приведены результаты послойного (2—6) элементного состава покрытий на основе системы (Ti-Al-Zr-Nb-Y)N, полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

В приповерхностном слое, сформированном после чистки поверхности ионами Ti-Al-Zr-Nb-Y, обнаружены элементы, изображенные на рентгенограмме (рис. 3). Преимущественно слой представлен образующими элементами распыленного катода. В незначительном количестве наблюдается присутствие железа, что обусловлено материалом подложки и диффузионными процессами. Происходит существенное обогащение слоя атомами циркония и примерно в том же количестве обеднение атомами иттрия.

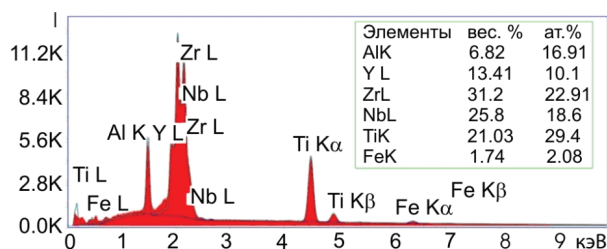


Рис. 3. Распределение элементов в приповерхностном слое после чистки поверхности ионами Ti-Al-Zr-Nb-Y

В составе подслоя (2) в значительном количестве наблюдается присутствие углерода, обусловленное издержками системы откачивания и, возможно, диффузией углерода из стальной подложки (рис. 4). Подслоем

обеднен некоторыми образующими покрытие элементами (Al, Y, Ti), что могло оказать влияние на адгезионную прочность покрытия с подложкой. Однако склерометрические исследования показывают достаточно высокую адгезионную прочность — появление материала подложки на дне царапины обнаружено при нагрузке в 63 Н [6].

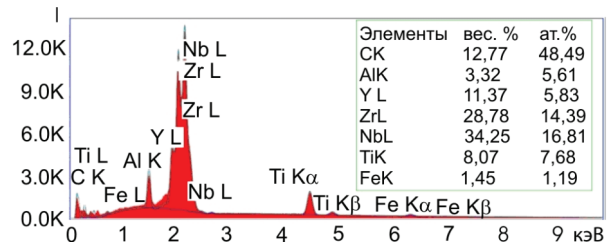


Рис. 4. Распределение элементов покрытия в подслое (2)

Начальный процесс формирования многокомпонентного покрытия фиксируется в локальном слое (3). Характерным является существенное снижение в составе покрытия содержания углерода, обнаруживается реакционный газ — азот, снижается присутствие ниобия и увеличивается количество атомов алюминия, иттрия и титана (рис. 5). Уменьшение в слое (3) количества углерода можно объяснить «выгоранием», на данном этапе формирования покрытия, продуктов масляной откочки в реакционной камере и ослаблением диффузионных процессов из подложки. Присутствие кислорода обусловлено наличием его в среде распыления.

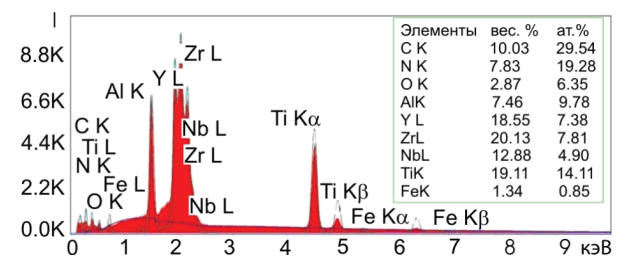


Рис. 5. Распределение элементов в слое (3) (начало процесса осаждения)

Сравнительно тонкая прослойка (4) характеризуется увеличением количества атомов азота, и значительным повышением количества атомов кислорода (рис. 6). Это обуславливает снижение количественного состава образующих элементов Y, Zr, Nb и Ti. Повышается лишь процентное содержание алюминия.

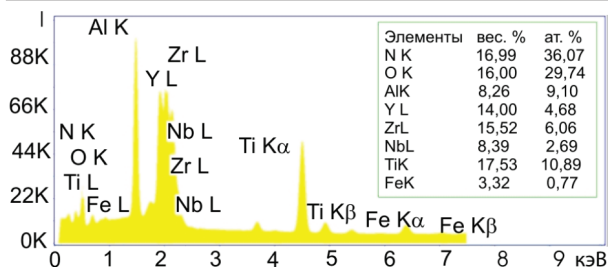


Рис. 6. Распределение элементов в слое (4)

Локальный слой (5) составляет почти треть покрытия по глубине и характеризуется практическим отсутствием элементов примесей (рис. 7). Снижается количество атомов алюминия, но возрастает процентный состав циркония и ниобия. Данный слой является основной гомогенной составляющей покрытия.

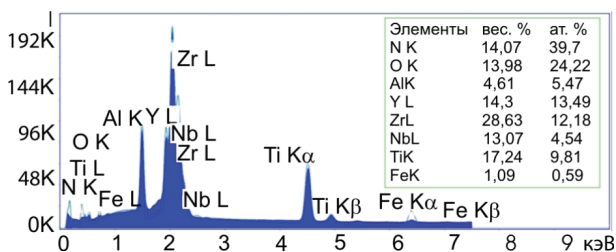


Рис. 7. Распределение элементов покрытия в слое (5)

Приповерхностный слой характеризуется повышением в составе покрытия количества атомов азота и кислорода, что поясняется непосредственным взаимодействием приповерхностного слоя со средой камеры и диффузионными процессами. Присутствие всех образующих покрытие элементов немного возрастает, значительно, почти в 2 раза, возрастает присутствие титана (рис. 8).

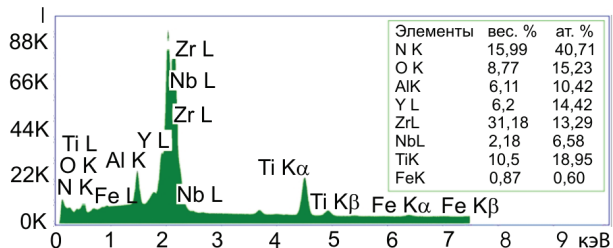


Рис. 8. Распределение элементов в приповерхностном слое покрытия (точка б)

Как следует из представленных спектров элементов при очистке поверхности (см. рис. 1 и табл. 1) в слое, прилегающим к металлической подложке присутствуют элементы входящие в состав покрытия, а также ~2,08 ат. % железа. Согласно физико-технологической схеме

при нанесении подслоя покрытия (см. рис. 4) происходит перераспределение элементов, появляется углерод ~48,49 ат. %, что, возможно, связано с паромасляной откачкой диффузионным насосом и/или направленной диффузией углерода из поверхностного слоя стали — подложки в контактный слой ионно-плазменного покрытия. Из анализа распределения элементов по глубине покрытия вытекает вывод, что формирование сложной кристаллической решетки в процессе осаждения многоэлементных покрытий приводит к растворению азота с небольшим интервалом гомогенности сравнительно с интервалом растворимости азота в покрытиях однослойного типа.

В условиях непрерывной ионной бомбардировки растущего покрытия атомы, осевшие на поверхность, могут выбиваться со своих мест еще до встраивания в кристаллическую решетку, то есть на стадии адсорбции. При распылении твердых растворов возможно распыление как одного из компонентов, так и всех компонентов сплава. Однако из-за множественности катодных пятен и большой скорости их движения по поверхности катода происходит усреднение концентрации во времени. В связи с этим распределение компонент в многоэлементных покрытиях (по данным микрорентгеновского спектрального анализа) имеет сложный характер и определяется значительным количеством как структурных так и физико-технологических факторов.

Обнаруженные сложные распределения образующих элементов по глубине сформированного покрытия в значительной степени определяются энтальпией образования нитридов металлов (Ti, Al, Zr, Nb, Y), радиусами и атомарной массой образующих атомов и существенно неравновесными процессами, протекающими в приповерхностном слое при формировании покрытия столь сложной системы (см. табл. 2) [7]. На распределение элементов по глубине покрытия определенно влияет процентный состав катода.

В процессе формирования покрытия образуются кристаллы твердого раствора преимущественно более тугоплавких компонент. Периферийные слои кристаллизуются

**Химический состав элементов в слоях покрытий на основе (Ti-Al-Zr-Nb-Y)N,
полученных вакуумно-плазменным методом осаждения**

| Элемент/ номер | C, ат. % | N, ат. % | O, ат. % | Al, ат. % | Y, ат. % | Zr, ат. % | Nb, ат. % | Ti, ат. % | Fe, ат. % |
|-------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1 | – | – | – | 16,91 | 10,1 | 22,91 | 18,6 | 29,4 | 2,08 |
| 2 | 48,49 | – | – | 5,61 | 5,83 | 14,39 | 16,81 | 7,68 | 1,19 |
| 3 | 29,54 | 19,28 | 6,35 | 9,78 | 7,38 | 7,81 | 4,9 | 14,11 | 0,85 |
| 4 | – | 36,07 | 29,74 | 9,1 | 4,68 | 6,06 | 2,69 | 10,89 | 0,77 |
| 5 | – | 39,7 | 24,22 | 5,47 | 3,49 | 12,18 | 4,54 | 9,81 | 0,59 |
| 6 | – | 40,71 | 15,23 | 10,42 | 4,22 | 13,29 | 6,58 | 8,95 | 0,60 |

в последующем и обогащены менее тугоплавкими образующими покрытие компонентами. Такой механизм формирования покрытия частично объясняет неоднородность распределения образующих покрытие элементов.

Многоэлементные покрытия на основе нитридов металлов Al, Ti, Zr, Cr, Nb обла-

и предприятия мер, направленных на совершенствование методологии осаждения покрытий вакуумно-дуговым методом. Полученные результаты указывают на необходимость повышения степени изотропии распыляемого катода, что может быть достигнуто многократным его переплавлением.

Таблица 2

**Значения энтальпии образования нитридов металлов Ti, Al, Zr, Nb, Y и
некоторые характеристики элементов**

| Элемент | Энтальпия образования нитрида $\Delta H_{обр}^0$, кДж/моль | Атомная масса, г/моль | Радиус атома, пм | Состав катода, ат. % |
|---------|---|-----------------------|------------------|----------------------|
| Ti | TiN = -323,0 | 47,87 | 147 | 29,33 |
| Al | AlN = -319,0 | 26,98 | 143 | 18,75 |
| Zr | ZrN = -371,5 | 91,2 | 160 | 15,93 |
| Nb | NbN = -237,8 | 92,9 | 146 | 18,68 |
| Y | YN = -300,3 | 88,9 | 178 | 17,31 |

дают высокой твердостью, сопротивлением деформации, коррозионной стойкостью по сравнению с однофазными нитридными системами и позволяют совершенствовать свойства конструкционных материалов и, в частности, режущего инструмента. Целе-направленное легирование, путем подбора компонентов покрытия позволяет улучшить эксплуатационные характеристики различных конструкционных материалов. Анализ распределения образующих элементов и примесей по глубине многокомпонентного покрытия на основе системы (Ti-Al-Zr-Nb-Y)N открывает возможность выработки

Необходимы также меры снижения попадания примесей в среду формирования покрытия.

Полученные многокомпонентные покрытия характеризуются высокой твердостью, термической стабильностью, коррозионной стойкостью и перспективными триботехническими характеристиками. Трудно определить степень влияния полученных результатов распределения образующих элементов и примесей на эксплуатационные характеристики полученных покрытий, но более детальное выяснение наметившихся зависимостей позволит оптимизировать

процессы формирования подобных сложных структур и достигнуть совершенных заданных свойств покрытий.

Автор выражает благодарность профессору кафедры материалов реакторостроения и физических технологий Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина проф. В. М. Бересневу за многократное обсуждение результатов работы и ценные замечания. Исследования частично выполнены в рамках государственной бюджетной научно-исследовательской работы № 0112U006974, финансируемой Министерством образования и науки Украины.

ВЫВОДЫ

1. Анализ элементного картирования по глубине покрытия указывает на сложный характер и определенную неравномерность распределения образующих элементов и примесей в покрытии.

2. Неравномерность распределения по глубине образующих покрытие элементов определяется преимущественно физико-технологическими условиями формирования нитридов металлов и неравновесностью протекающих процессов.

3. Обнаруженная неравномерность распределения по глубине образующих покрытие элементов частично объясняется не достаточной изотропией распыляемого катода.

4. Наличие элементов примеси в покрытии обусловлено определенной средой реакционной камеры и особенностями протекания процессов вакуумно-дугового метода формирования многокомпонентных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азаренков Н. А., Соболев О. В., Береснев В. М., Погребняк А. Д., Колесников Д. А., Турбин П. В., Торьяник И. Н. Вакуумно-плазменные покрытия на основе многокомпонентных нитридов // *Металлофизика и новейшие технологии*. — 2013. — Т. 35, № 8. — С. 1061—1084.
2. Blinkov I. V., Volkhonskii A. O., Anikin V. N., Petrzhik M. I., Derevtsova D. E. Phase composition and properties of wear resistant Ti-Al-Cr-Zr-Nb-N coatings manufactured by the arc-physical deposition method // *Inorganic Materials: Applied Research*. — 2011. —

Vol. 2, No. 3. — P. 261—267.

3. Beresnev V. M., Sobol O. V., Toryanik I. N., Meylekhov A. A., Nyemchenko U. S., Turbin P. V., Yakushchenko I. V., Lisovenko M. O. Formation of Biphasic State in Vacuum-Arc Coatings Obtained by Evaporation of Ti-Al-Zr-Nb-Y Alloy in the Atmosphere of Nitrogen // *J. Nano- Electron. Phys.* — 2014. Vol. 6, No. 1. — P. 01030.
4. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu R., Braic M. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings // *Surf. Coat. Technol.* — 2011. — Vol. 211, 25. — P. 117—121.
5. Hasegawa H., Suzuki T. Effects of second metal contents on microstructure and micro-hardness of ternary nitride films synthesized by cathodic arc method // *Surf. Coat. Technol.* — 2004. — Vol. 188—189. — P. 234—240.
6. Торьяник И. Н., Береснев В. М., Немченко У. С., Колесников Д. А., Турбин П. В., Гранкин С. С., Береснева Е. В., Ганенко В. В. Многоэлементные покрытия (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N, полученные вакуумно-дуговым осаждением // *ФИП*. — 2013. — Т. 11, № 4. — С. 420—426.
7. Самсонов Г. В., Виницкий И. М. Тугоплавкие соединения (справочник), 2-е изд. // М.: «Металлургия», 1976. — 560 с.

LITERATURA

1. Azarenkov N. A., Sobol' O. V., Beresnev V. M., Pogrebnyak A. D., Kolesnikov D. A., Turbin P. V., Toryanik I. N. Vakuumno-plazmennye pokrytiya na osnove mnogokomponentnyh nitridov // *Metallofizika i novejshe tehnologii*. — 2013. — Vol. 35, No. 8. — P. 1061—1084.
2. Blinkov I. V., Volkhonskii A. O., Anikin V. N., Petrzhik M. I., Derevtsova D. E. Phase composition and properties of wear resistant Ti-Al-Cr-Zr-Nb-N coatings manufactured by the arc-physical deposition method // *Inorganic Materials: Applied Research*. — 2011. — Vol. 2, No. 3. — P. 261—267.
3. Beresnev V. M., Sobol O. V., Toryanik I. N., Meylekhov A. A., Nyemchenko U. S., Turbin P., Yakushchenko I. V., Lisovenko M. O. Formation of Biphasic State in Vacuum-Arc Coatings Obtained by Evaporation of Ti-Al-Zr-Nb-Y Alloy in the Atmosphere of Nitrogen // *J. Nano- Electron. Phys.* — 2014. Vol. 6, No. 1. — P. 01030.
4. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C. R., Braic M. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C

- hard coatings // Surf. Coat. Technol. — 2011. — Vol. 211, 25. — P. 117—121.
5. Hasegawa H., Suzuki T. Effects of second metal contents on microstructure and micro-hardness of ternary nitride films synthesized by cathodic arc method // Surf. Coat. Technol. — 2004. — Vol. 188—189. — P. 234—240.
6. Toryanik I. N., Beresnev V. M., Nemchenko U. S., Kolesnikov D. A., Turbin P. V., Gran-kin S. S., Beresneva E. V., Ganenko V. V. Mnogoelementnye pokrytiya (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N, poluchennye vakuumno-dugovym osa-zhdeniem // FIP. — 2013. — Vol. 11, No. 4. — P. 420—426.
7. Samsonov G. V., Vinickij I. M. Tugoplavkie soedineniya (spravochnik), 2-e izd. // M.: «Me-tallugriya», 1976. — 560 p.