

**Влияние на механические характеристики толщины слоев
в многослойных покрытиях MoN/CrN, осаждаемых под действием
отрицательного потенциала смещения**

В.М. Береснев¹, О.В. Соболев², А.В. Столбовой³, С.В. Литовченко¹, Д.А. Колесников⁴,
У.С. Немченко¹, А.А. Мейлехов², А.А. Постельник²

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, Украина

² Национальный технический университет «Харьковский Политехнический Институт», Харьков, Украина

³ Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина

⁴ Белгородский национальный исследовательский университет, Белгород, Россия

(Получено 16.02.2016; опубликовано online 15.03.2016)

С использованием метода структурной инженерии в работе проведено комплексное исследование влияния толщины слоев многослойной композиции MoN/CrN при действии постоянного отрицательного U_b на фазово-структурное состояние и механические характеристик покрытий. Выявлено, что в составляющих (Cr-N и Mo-N) слоях формируются фазы с изоструктурной кубической (типа NaCl) кристаллической решеткой с осью текстуры [311] при малом $U_b = -20$ В и [111] при большом $U_b = -150$ В. Установлено, что перемешивание в межграничной области слоев при больших $U_b = -150$ В приводит к резкому снижению механических свойств при толщине слоев $h \leq 40$ нм. Наивысшая твердость 39,8 ГПа и абразивная прочность для $L_{C5} = 145$ Н, была достигнута для $h \approx 12$ нм при подаче малого $U_b = -20$ В.

Ключевые слова: Многослойное покрытие MoN/CrN, Толщина слоев, Потенциал смещения, Структура, Наноразмер кристаллитов, Перемешивание, Твердость, Абразивная прочность.

DOI: [10.21272/jnep.8\(1\).01043](https://doi.org/10.21272/jnep.8(1).01043)

PACS numbers: 61.46. – w, 62.20. Op. 62-65. – g

1. ВВЕДЕНИЕ

Вакуумно-дуговые износостойкие покрытия на основе нитридов IV-VI групп элементов таблицы Менделеева широко применяются для улучшения эксплуатационных характеристик инструментов и деталей машин, изготовленных из высоколегированных сталей и других материалов [1, 2].

Эти покрытия обладают высокой твердостью и хорошей адгезией к подложке [1-3]. Однако такие высокие характеристики достигаются в этих покрытиях при их переходе в наноструктурное состояние, которое, как известно [4-9], является нестабильным к температурным и другим внешним воздействиям. Повысить стабильность таких состояний возможно путем получения многослойных композиционных материалов [10-13], в которых чередование слоев из разных составляющих служит хорошим диффузионным барьером и обеспечивает повышение стабильности свойств при внешних воздействиях. При этом в многослойных наноконкомпозитах сверхтвердое состояние предполагает подавление процессов роста зародышевых трещин, генерирования и распространения обеспечивающих пластический сброс деформации дислокаций при уменьшении размеров нанокристаллитов до 10 нм, и отсутствие характерной для наноструктурных материалов аномальной зависимости Холла-Петча [5].

В качестве одной из наиболее перспективных многослойных систем в последнее время рассматривается MoN/CrN [14-18], где используемое сочетание нитридов позволяет достичь высокой твердости и износостойкости в сочетании с хорошей стойкостью к окислению и другим воздействиям в агрессивной среде.

Целью данной работы было провести исследования влияния такого параметра как толщина слоев на фазовый состав, структуру и механические свойства (твердость) покрытий, осаждаемых при разном отрицательном потенциале смещения, подаваемом на подложку (U_b), что обеспечивает различие в энергии осаждаемых частиц.

2. МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

Покрытия были получены вакуумно-дуговым методом на модернизированной установке «Булат-6» [1, 10]. Давление рабочей (азотной) атмосферы при осаждении составляло $P_N = 3 \times 10^{-3}$ Торр, скорость осаждения при этом была около 3 нм/с. Осаждение осуществлялось из двух источников (Mo и Cr) при заданном времени выдержки или непрерывном вращении закрепленных на подложках образцов со скоростью 8 об/мин. Общая толщина покрытий составляла около 10 мкм при часовом времени осаждения. В процессе осаждения на подложки подавался постоянный отрицательный потенциал величиной $U_b = -20$ В и -150 В.

Фазово-структурный анализ проводился методом рентгеновской дифрактометрии в излучении $\text{Cu-K}\alpha$. Разделение профилей на составляющие осуществлялось с использованием пакета программ «New Profile». Элементный состав исследовался энергодисперсионным методом на растровом электронном микроскопе FEI Nova NanoSEM 450. Твердость измерялась методом микроиндентирования с алмазной пирамидкой Виккерса в качестве индентора при нагрузках 50 и 100 г. Исследование производилось на приборе для испытания на микротвердость ДМ-8.

Определение адгезионной и когезионной прочности, стойкости к царапанию и выяснение механизма разрушения покрытий выполнялось с применением скретч-тестера Revetest (CSM Instruments). На поверхность покрытия алмазным сферическим индентором типа «Роквелл С» с радиусом закругления 200 мкм наносились царапины при непрерывно нарастающей нагрузке. Одновременно регистрировалась мощность сигнала акустической эмиссии (АЭ), коэффициент трения и глубина проникновения индентора, а также величина нормальной нагрузки. Для получения достоверных результатов на поверхность каждого образца с покрытием наносилось по три царапины. Испытания производились при таких условиях: нагрузка на индентор нарастала от 0,9 до 70 Н, скорость перемещения индентора составляла 1 мм/мин, длина царапины – 10 мм, скорость приложения нагрузки – 6,91 Н/мин, частота дискретности сигнала – 60 Гц, мощность сигнала акустической эмиссии – 9 дБ. В результате испытаний были определены минимальные (критические) нагрузки: L_{C1} соответствует началу проникновения индентора в покрытие, L_{C2} – появлению скоплений трещин, L_{C5} – сколу покрытия или его пластическому истиранию до подложки.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показал анализ, проведенный энергодисперсионным методом, элементный состав по металлическим компонентам для всех серий, полученных, как при низком $U_b = -20$ В, так и при большом $U_b = -150$ В, близок к эквиатомному (атомное отношение Mo/Cr изменяется при этом от 0.90 до 0.93), что в привязке к толщине слоев, определяемой каждой из компонент (Mo и Cr) свидетельствует о близкой к равнотолщинности получаемых слоев. Содержание атомов азота определяемое интегрально для композиционного многослойного покрытия изменяется от 31,14 ат. % до 30,80 ат. % относительно металлических компонент при увеличении U_b от -20 до -150 В.

При этом, как показывают рентгендифракционные спектры величина U_b в значительной мере влияет на формируемое структурное состояние. Как видно из сравнения рис. 1а и б при низком $U_b = -20$ В при одинаковом типе кристаллических решеток формируемых в слоях фаз (кристаллические решетки структурного типа B1 (ГЦК типа NaCl), что характерно для CrN и γ -Mo₂N) наблюдается преимущественная ориентация роста кристаллитов с осью [311] перпендикулярной плоскости роста, что проявляется в относительном усилении интенсивности соответствующего рефлекса. При этом в слоях CrN такой тип текстуры более выраженный.

Следует отметить, что анализ элементного состава однослойных покрытий показал, что как в слоях Cr-N, так и Mo-N содержание азотной составляющей ниже стехиометрического по составу. При этом в системе Mo-N при давлении $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Торр относительное содержание азота несмотря на образование γ -Mo₂N фазы несколько выше, чем в системе Cr-N, составляя Mo – 64,83 ат. %, N – 35,17 ат. % и Cr – 67,87 ат. %, N – 32,13 ат. %, соответственно. Образующая при этом в слое Mo-N фаза γ -Mo₂N хотя и опи-

сывается, как для стехиометрического соотношения Me/N = 2/1, но на практике имеет большую область гомогенности [17], вплоть до заполнения всех октаэдрических междоузлий в решетке атомами азота т.е для стехиометрии моонитрида. Также большую область гомогенности имеет изоструктурная (кубическая решетка структурного типа NaCl) фаза CrN. Причиной стабилизации изоструктурных фаз в слоях Cr-N и Mo-N является устойчивость этого типа решетки к радиационным воздействиям и большая область гомогенности, что делает структурные состояния с таким типом решетки наиболее часто формируемыми в вакуумно-дуговых покрытиях систем «переходной металл-азот» [1, 5, 6].

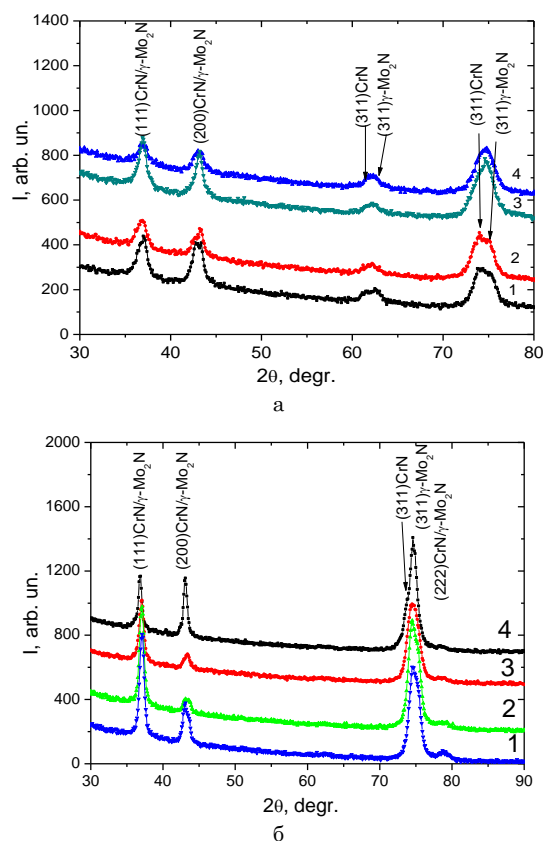


Рис. 1 – Участки дифракционных спектров покрытий, полученных при $U_b = -20$ В (а) и -150 В (б) при разной толщине слоев h : 1 – 300 нм, 2 – 70 нм, 3 – 20 нм, 4 – 12 нм

При большом $U_b = -150$ В формируется другой тип текстуры [111] степень совершенства которой повышается с ростом толщины слоя. При этом из рис. 1 видно, что в отличие от малого потенциала смещения, когда на больших углах дифракции происходит явное разделение рефлексов от соответствующих фаз двух слоев, то при $U_b = -150$ В такого разделения не наблюдается, что свидетельствует о образовании твердого раствора. В этом случае, как показывают растровые электронно-микроскопические снимки межслойные границы не выявляются.

На субструктурном уровне размеры кристаллитов близки к толщине слоя, а микродеформация кристаллитов несколько выше в покрытиях полученных при низком U_b , что, по видимому, определяется меньшей подвижностью, осаждаемых при этих условиях ато-

мов. Последнее приводит к понижению вероятности диффузионного залечивания дефектов роста.

Результаты исследования твердости таких покрытий показали (рис. 2), что при низком потенциале смещения, подаваемом на подложку $U_b = -20$ В при уменьшении толщины слоев наблюдается повышение твердости многослойного композита.

Это можно связать с характерными эффектами уменьшения размера зерен (уравнение Холла-Петча) [5].

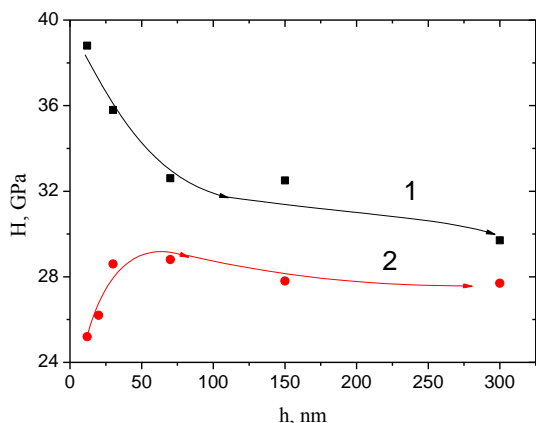


Рис. 2 – Изменение микротвердости (H) в зависимости от толщины слоя (h) при формировании в условии подачи отрицательного потенциала смещения на подложку величиной -20 В (1) и -150 В (2)

При большем $U_b = -150$ В такая тенденция сохраняется до толщин слоев около 40 нм, меньше которой наблюдается падение твердости.

В сопоставлении со структурными данными можно предположить, что причиной такого падения является потеря в этом случае барьерных свойств межфазной границей из-за образования перемешивания высокоэнергетических частиц на границе твердого раствора (Mo, Cr)N.

Полученные в условиях низкого радиационного воздействия ($U_b = -20$ В) с наивысшей твердостью показывают и высокие адгезионные свойства.

Так по данным скретч-испытаний критическая нагрузка разрушения составляет 145 Н.

Само разрушение носит достаточно однородный характер, что проявляется в отсутствии выраженных сколов на всех стадиях износа, определяемых критическими точками L_C (рис. 3).

Коэффициент трения при этом составляет около 0,15 и практически не изменяется на первых трех участках (до L_{C3}) износа.

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, в условиях использования отрицательного потенциала смещения, подаваемого на подложку в процессе осаждения, толщина слоев многослойного композиционного покрытия имеет критическое значение, определяемое перемешиванием в межграницной области. Для системы MoN/CrN при

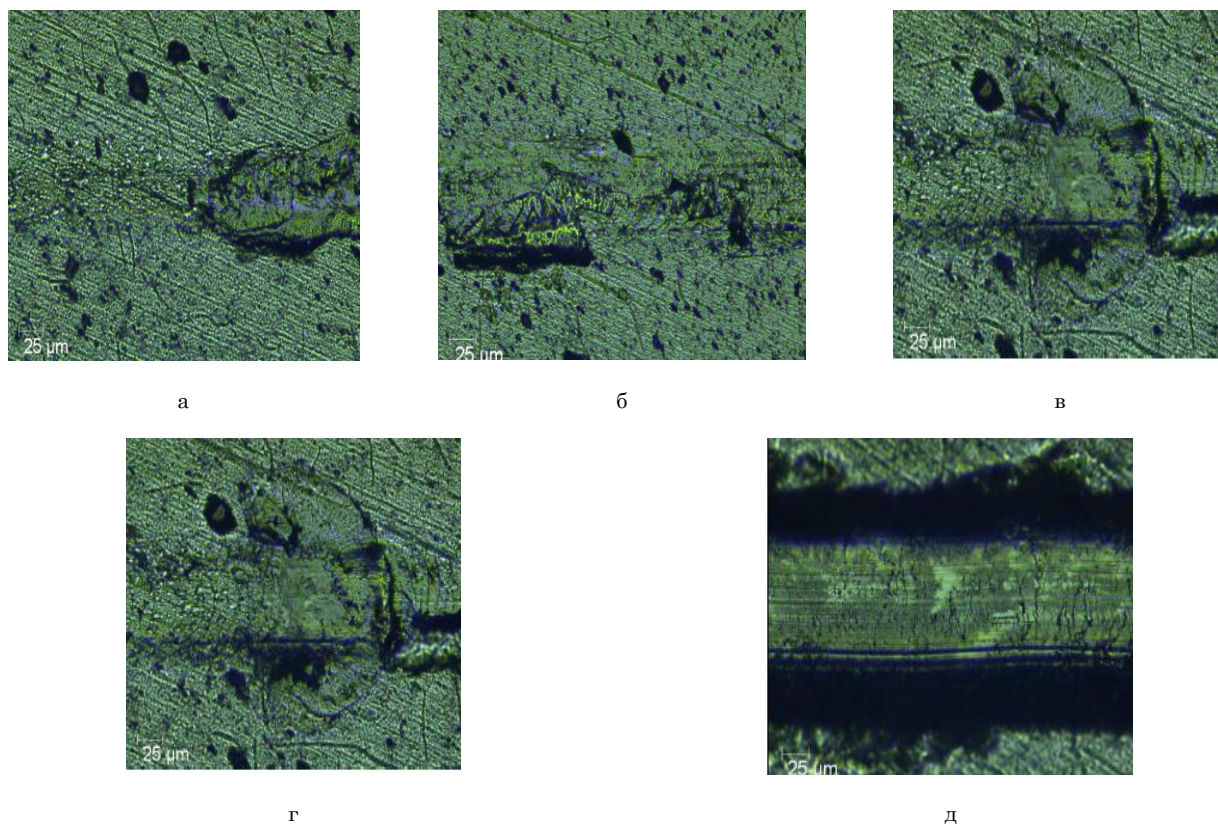


Рис. 3 – Дорожки износа для соответствующих стадий L_{C1} (а), L_{C2} (б), L_{C3} (в), L_{C4} (г) и L_{C5} (д) при скретч-тестировании покрытия, полученного при $U_b = -20$ В и $h \approx 12$ нм

$U_b = -150$ В уже при толщине слоев менее 40 нм перемешивание с образованием твердого раствора приводит к резкому снижению твердости многослойной композиции. Для достижения наивысших механиче-

ских свойств при толщине слоев $h \approx 12$ нм подаваемый для повышения адгезии отрицательный потенциал должен быть не большим, что достигалось в работе подачей $U_b = -20$ В.

Influence on Mechanical Characteristics of Thickness of Layers in MoN/CrN Multilayer Coatings, Deposited Under the Influence of Negative Bias Potential

V.M. Beresnev¹, O.V. Sobol'², A.V. Stolbovoy³, S.V. Lytovchenko¹, D.A. Kolesnikov⁴, U.S. Nyemchenko¹, A.A. Meylehov², A.A. Postelnyk²

¹ Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

² National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine

³ Scientific Center of Physical Technologies of Ministry of Education and Science and National Academy of Science of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

⁴ Belgorod National Research University, Belgorod, Russia

A complex study of the influence of thickness of layers of multilayer composition MoN/CrN on phase and structure state and mechanical properties of the coatings during applying constant negative U_b has been held using structure engineering method. It was found that mixing in interboundary areas of the layers at high $U_b = -150$ V leads to sharp decrease of mechanical properties at thickness of layers $h \leq 40$ nm. The highest hardness of 39.8 GPa and abrasive strength for $L_{C5} = 145$ N was reached at $h \approx 12$ nm at applying small $U_b = -20$ V.

Keywords: Multilayer coating MoN/CrN, Layer thickness, Bias potential, Structure, Crystallites nanosize, Mixing, Hardness, Abrasive strength.

Вплив на механічні характеристики товщини шарів у багатшарових покриттях MoN / CrN, осаджених під дією негативного потенціалу зміщення

В.М. Береснев¹, О.В. Соболев², А.В. Столбовий³, С.В. Литовченко¹, Д.А. Колесников⁴, У.С. Немченко¹, А.А. Мейлехов², А.А. Постельник²

¹ Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Харків, Україна

² Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, Україна

³ ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут», Харків, Україна

⁴ Белгородський національний дослідницький університет, Белгород, Росія

З використанням методу структурної інженерії в роботі проведено комплексне дослідження впливу товщини шарів багатшарової композиції MoN/CrN при впливі постійного негативного U_b на фазово-структурний стан і механічні властивості покриттів. Виявлено, що в складових (Cr-N та Mn-N) шарах формуються фази з ізоструктурною кубічною (типу NaCl) кристалічною решіткою з віссю текстури [311] при малому $U_b = -20$ В і [111] при великому $U_b = -150$ В. Встановлено, що перемішування в міжкордонних областях шарів при великих $U_b = -150$ В призводить до різкого зниження механічних властивостей при товщині шарів $h \leq 40$ нм. Найвища твердість 39,8 ГПа і абразивна міцність для $L_{C5} = 145$ Н, була досягнута для $h \approx 12$ нм при подачі малого $U_b = -20$ В.

Ключові слова: Багатшарове покриття MoN/CrN, Товщина шарів, Потенціал зсуву, Структура, Нанорозміри кристалітів, Перемішування, Твердість, Абразивна міцність.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРИ

1. А.А. Андреев, Л.П. Саблев, С.Н. Григорьев, *Вакуумно-дуговые покрытия* (Харьков: ННЦ ХФТИ: 2010) (A.A. Andreyev, L.P. Sablev, S.N. Grigor'yev, *Vakuumnodugovyye pokrytiya* (Kharkov: NNTs KhFTI: 2010)).
2. *Наноструктурные покрытия. Пер. с англ.* (Под ред. А. Кавалейро, Д.Т.М. Хоссона) (Москва: Техносфера: 2011) (*Nanostrukturnyye pokrytiya. Per. s angl.* (Pod red. A. Kavalayero, D.T.M. Khossona) (Moskva: Tekhnosfera: 2011)).
3. R.L. Boxman, V.N. Zhitomirsky, I. Grinberg, L. Rapoport, S. Goldsmith, B.Z. Weiss, *Surf. Coat. Technol.* **125**, 257 (2000).
4. P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens, *Progr. Mater. Sci.* **51**, 1032 (2006).
5. Н.А. Азаренков, О.В. Соболев, В.М. Береснев, А.Д. Погребняк, С.В. Литовченко, О.Н. Иванов, *Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности* (Сумы: Сумской гос. ун-т: 2012) (N.A. Azarenkov, O.V. Sobol', V.M. Beresnev, A.D. Pogrebnyak, S.V. Litovchenko, O.N. Ivanov, *Materialovedeniye neravnovesnogo sostoyaniya modifitsirovannoy poverkhnosti* (Sumy: Sumskoj gos. un-t: 2012)).

6. O.V. Sobol', *Phys. Solid State* **53** No 7, 1464 (2011).
7. P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, J.G. Wen, J.E. Greene, I. Petrov, *Appl. Phys. Lett.* **86** No 2, 131909 (2005).
8. S. Veprek, M. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka, *Thin Solid Films* **476**, 1 (2005).
9. Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, D.V. Stansky, M.I. Petrznik, E.A. Levashov, B.N. Mavrin, *Surf. Coat. Tech.* **201**, 6143 (2007).
10. M.K. Samani, X.Z. Ding, N. Khosravian, B. Amin-Ahmadi, Yang Yi, G. Chen, E.C. Neyts, A. Bogaerts, B.K. Tay, *Thin Solid Films* **578**, 133 (2015).
11. Z.H. Xie, M. Hoffman, P. Munroe, R. Singh, A. Bendavid, P.J. Martin, *J. Mater. Res.* **22** No 8, 2312 (2007).
12. J.M. Lackeri, L. Malor, M. Kot, *Bull. Polish Academy Sci. Tech. Sci.* **59** No 3, 343 (2011).
13. M. Ertas, A.C. Onel, G. Ekinci, B. Toydemir, S. Durdu, M. Usta, L. Colakerol Arslan, *Int. J. Chem., Nuclear, Mater. Metallurgical Eng.* **9**, No 1, 53 (2015).
14. K. Lukaszkwicz, L.A. Dobrzański, A. Zarychta, L. Cunha, *J. Achievement. Mater. Manufacturing Eng.* **15** No 1-2, 47 (2006).
15. A. Gilewicz, B. Warcholinski, *Tribol. Int.* **80**, 34 (2014).
16. A.D. Pogrebnjak, V.M. Beresnev, A.A. Demianenko, V.S. Baidak, F.F. Komarov, M.V. Kaverin, N.A. Makhmudov, D.A. Kolesnikov, *Phys. Solid. State* **54** No 9, 1882 (2012).
17. А.Г. Гугля, И.М. Неклюдов, *Успехи физ. мет.* **6**, 197 (2005) (A.G. Guglya, I.M. Neklyudov, *Uspexhi Fiz. Met.* **6**, 197 (2005)).
18. S.S. Grankin, V.M. Beresnev, O.V. Sobol, V.A. Stolbovoy, V.Yu. Novikov, S.V. Lytovchenko, U.S. Nyemchenko, A.A. Meylehov, M.G. Kovaleva, A.A. Postelnik, I.N. Toryanik, *J. Nano- Electron. Phys.* **7** No 4, 04050 (2015).