



МЕТАЛЛУРГИЯ, МАТЕРИАЛТАНУ, ФИЗИКА
МЕТАЛЛУРГИЯ, МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ, ФИЗИКА
METALLURGY, MATERIALS SCIENCE, PHYSICS

DOI 10.51885/1561-4212_2022_2_79
MFTAA 29.19.16

Д.К. Ескермесов¹, Э.С. Сағымбекова², М.Ф. Кенжебаева³

Д. Серікбаев атындағы Шығыс Қазақстан техникалық университеті, Өскемен қ., Қазақстан

¹E-mail: didar.eskermesov@mail.ru*

²E-mail: elfira.sagymbekova@mail.ru

³E-mail: kenzhebayeva0309@gmail.com

ВАКУУМДЫ-ДОҒАЛЫ ТҰНДЫРУ ӘДІСІМЕН АЛЫНҒАН КӨПКОМПОНЕНТТІ НИТРИДТІ ЖАБЫНДАРДЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН ҚАСИЕТТЕРІ

STRUCTURE AND PROPERTIES OF MULTICOMPONENT NITRIDE COATINGS OBTAINED BY VACUUM-ARC DEPOSITION

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАЖДЕНИЯ

Аңдатпа. Вакуумды-доғалы тұндырудың инновациялық технологиясының көмегімен біз нитридті көпкомпонентті жабындарды алдық. Жүйелі зерттеулер көрсеткендей, жабындардың химиялық құрамы, микроқұрылымы және қасиеттері тұндыру параметрлерімен тығыз байланысты, мысалы, жұмыс газының қысымы және ығысу потенциалы. Хром және кремний элементтерінің микроқұрылымға әсері және нитридті жабындардың механикалық қасиеттері энергетикалық дисперсиялық микроанализдің (EDS) префиксімен, рентгендік фотоэлектрондық спектроскопиямен (XPS), рентгендік дифрактометриямен (XRD), трансмиссиялық электронды микроскоппен (тақырыптармен), қаттылық өлшеуіштерімен және адгезия сынақтарымен жабдықталған сканерлейтін электронды микроскопия (SEM) көмегімен зерттелді. Зоналық құрылымның бастапқы есептеулері және Гиббс-Розенбаумның үшбұрышты көрінісі нитридті жабындардың элементтік және фазалық құрамын зерттеу үшін қолданылды. Көпкомпонентті нитридті жабындар қарапайым бетке бағытталған кубтық қатты ерітіндінің (ГЦК) фазасынан тұратыны анықталды. Кремнийсіз жабындар үшін құрылым негізінен TiN фазасынан (ГЦК) және Cr₂N тригональды модификациясынан тұрады. қаттылық мәндері диапазонда болды (24-42 GPa). N-ZrTiNb және N-ZrTiNb-Cr жабындары әртүрлі үйкеліс жағдайларында ең жақсы адгезиялық беріктікті қамтамасыз етеді. N-ZrTiNb-CrSi жабындары салыстырмалы түрде төмен қаттылықпен түсіндіруге болатын ең нашар адгезиялық беріктігін көрсетті.

Түйін сөздер: жабын, құрылым, механикалық қасиеттері, вакуумды-доғалы тұндыру, микроқаттылық.

Аннотация. С помощью инновационной технологии вакуумно-дугового осаждения нами были получены нитридные многокомпонентные покрытия. Систематические исследования показывают, что химический состав, микроструктура и свойства покрытий тесно связаны с параметрами осаждения как, давление рабочего газа и потенциала смещения). Воздействие элементов хрома и кремния на микроструктуру и механические свойства нитридных покрытий были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM), оборудованной приставкой энергодисперсионного микроанализа (EDS), рентгеновской фотоэлектронной спектро-

скопией (XPS), рентгеновской дифрактометрией (XRD), трансмиссионным электронным микроскопом (ТЕМ), измерителями твердости и испытаний на адгезию. Первоначальные расчеты зонной структуры и треугольное представление Гиббса-Розенбаума были использованы для исследования элементного и фазового состава нитридных покрытий. Определено, что многокомпонентные нитридные покрытия состоят из фазы простого гранецентрированного кубического твердого раствора (ГЦК). Для покрытий без кремния структура в основном состоит из фазы TiN (ГЦК) и тригональной модификации Cr₂N. Значения твердости были в диапазоне (24-42 GPa). Покрытия N-ZrTiNb и N-ZrTiNb-Cr обеспечивают наилучшую адгезионную прочность в различных условиях трения. Покрытия N-ZrTiNb-CrSi демонстрировали наихудшую адгезионную прочность, что можно объяснить относительной низкой твердостью.

Ключевые слова: покрытие, структура, механические свойства, вакуумно-дуговое осаждение, микротвердость.

Abstract. Using innovative vacuum arc deposition technology we have produced multi-component nitride coatings. Systematic studies show that the chemical composition, microstructure and properties of the coatings are closely related to the deposition parameters such as, working gas pressure and bias potential). The effect of chromium and silicon elements on the microstructure and mechanical properties of nitride coatings were investigated by scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy dispersive microanalysis (EDS) attachment, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffractometry (XRD), transmission electron microscope (TEM), hardness meters and adhesion tests. Initial zone structure calculations and the Gibbs-Rosenbaum triangular representation were used to investigate the elemental and phase composition of nitride coatings. It is determined that multicomponent nitride coatings consist of a simple face-centred cubic solid solution (HCC) phase. For silicon-free coatings, the structure mainly consists of the TiN (HCC) phase and the trigonal modification Cr₂N. The hardness values were in the range (24-42 GPa). The N-ZrTiNb and N-ZrTiNb-Cr coatings provide the best adhesion strength under various friction conditions. The N-ZrTiNb-CrSi coatings showed the worst adhesion strength, which can be explained by the relative low hardness.

Keywords: coating, structure, mechanical properties, vacuum-arc deposition, microhardness.

Кіріспе. Нитридті қорғаныс жабындарының дамуы, басқаша айтқанда, бірнеше түрлі кезеңдерден өтеді. Біріншісі – классикалық легірілеу стратегиясы, ол негізінен бастапқы қасиет пен легірілеу қоспаларының талаптары үшін және екінші реттік қасиеттер үшін бір негізгі элементке ие (5 ат. % аз) [1, 2]. Алайда, бұл қорытпалардың кемшілігі – қасиеттердің қажетті сипаттамаларына сәйкес жасалуы мүмкін жарамды қорытпалар санының шегі. Екінші кезең-құрылымдық сипаттамалары мен ерекше механикалық қасиеттерінің ерекше үйлесуіне байланысты айтарлықтай ғылыми және өнеркәсіптік қызығушылық тудыратын күрделі үш компонентті және кватерарлы нитридті жабынды жасау [3-7].

Жоғары жұмыс қабілеттілігі мен функционалдылығының қатаң талаптарына жауап беретін жабындарды алу мақсатында жоғары энтропиясы бар қорытпалар (ЖЭҚ) ұсынылды [8, 9]. ЖЭҚ жүйесінде эквимолярлық қатынаста бес немесе одан да көп элементтер бар, ал концентрациясы әр элемент үшін 5 және 35 ат. % аралығында болады. ЖЭҚ олардың жоғары аралас энтропиясына қолданылатын қатты ерітінділер фазасының қарапайым БЦК – және/немесе КЦК-түрін қалыптастыруға бейім екені белгілі. Жоғары энтропияның әсері құрамдас элементтердің көбеюіне байланысты конфигурациялық энтропияның аралас энтропияға қосатын үлесін арттыру арқылы бұзылған қатты ерітінділердің пайда болуын білдіреді. Больцманның өсіп келе жатқан аралас энтропияға тәуелділігіне сәйкес, араластырудың бос энергиясы ең төменгі мәндерді қабылдайды, бұл қатты ерітінділерді тұрақты етеді, әсіресе жоғары температурада. Айта кету керек, көлемді жоғары энтропиялық қорытпалар ЖЭҚ негізіндегі жабындарға қарағанда анағұрлым қарқынды зерттелген. ЖЭҚ жабындарын зерттеуге арналған бірнеше мақалалар бар, мысалы: (TiZrNbHfTa)N [9], (AlCrMoTaTi)N [10], (AlCrNbSiTiV)N [11], (AlCrSiTiZr)N

[12], (AlMoNbSiTaTiVZr)N [13] және (TiVNbZrHf)N [14]. Жоғары энтропиялық қорытпаларға негізделген нитридті пленкалар тиімді қасиеттері мен ерекше ерекшеліктері мен тозуға төзімділігін көрсетеді.

Бұл мақалада көп компонентті жабындардың микроқұрылымы мен механикалық қасиеттері арасындағы күрделі байланысты тереңірек түсінуге әкелетін құрамдас элементтердің әртүрлі саны бар нитридті жабындардың фазалық тұрақтылығын талдаудың алғашқы әрекеттері сипатталған. Бұл зерттеулер үшін вакуумдық доғалық қорғаныс нитридті жабындарын алу үшін Ti, Cr, Zr, Nb және V бес күшті нитрид түзетін элементтер тандалды. Жартылай ерігіштігі бар кремнийді қосу механикалық қасиеттерді жақсартады. Айта кету керек, TiN, CrN, ZrN, NbN және VN типті екілік нитридтер БЦК құрылымына ие, ал AlN, Si₃N₄ және BN: гексагональды немесе аморфты [15, 16]. Қарапайым құрылымның қалыптасуы БЦК емес екілік нитридтердің БЦК нитридтерінде ерігенін көрсетеді. Cr сияқты TiN матрицасында легіріленген элементтердің болуы тотығуға төзімділікті жақсартады, Zr тозуға төзімділікті жақсартады, ал Si және Nb қаттылық пен жылу тұрақтылығын арттырады.

Басқаша айтқанда, Ti тобы (Ti, Zr), Nb және Cr сияқты әртүрлі кезеңдегі көрші топтардың элементтері бар көп элементті қатты ерітінді атом өлшеміндегі айтарлықтай айырмашылықтарға байланысты қатты бұрмаланған торға әкеледі, бұл қорытпалардың құрылымы мен қасиеттеріне айтарлықтай әсер етеді.

Бұл зерттеуде вакуумдық доғалы тұндыру арқылы алынған үштік және көп компонентті нитридті жабындардың N-ZrTiNb, N-ZrTiNb-Cr және N-ZrTiNb-CrSi құрылымдық және механикалық қасиеттеріне баса назар аударылады. Мақсат – Cr және Si элементтерінің кішкентай қоспаларының және тұндыру параметрлерінің (теріс потенциал төсеменің ығысуы және жұмыс газының қысымы) микроқұрылым мен жабын қасиеттеріне әсерін түсіну.

Материалдар және зерттеу әдістері. N-ZrTiNb, N-ZrTiNb-Cr және N-ZrTiNb-CrSi жабындары жылтыратылған айналмалы төсеменге (материал – болат 12X18H9T, А 570 Grade 36 болат және Si) вакуумды-доғалы тұндыру арқылы «Булат-6» вакуумдық доғалық қондырғысында тұндырылды. Буланатын материалдар Zr-Ti-Nb (Zr – 35 ат. %, Nb – 35 ат. %, Ti – 30 ат. %), Zr-Ti-Cr-Nb (Cr – 37,39 ат. %, Zr -27,99 ат. %, Nb – 22,30 ат. %, Ti - 12,32 ат. %) және Zr-Ti-Cr-Nb-Si (Cr – 17,08 ат. %, Zr – 30,19 ат. %, Nb – 9,67 ат. %, Ti – 39,96 ат. %, Si – 3,1 ат. %) тұтасқұйылған катодтар болып табылды. Катодтар электронды-сәулелі балкумен дайындалды. Тұндырылған N-ZrTiNb, N-ZrTiNb-Cr және N-ZrTiNb-CrSi жабындары молекулалық N₂ атмосферада жасалды, жұмыс газының қысымы 0,05-тен 0,7 Па-ға дейін өзгерді. Төсеменің ығысуы бақылау параметрі ретінде таңдалды, ол -100-ден – 200 В-қа дейін өзгерді. Тұндыру алдында төсемелер 450 °C дейін қыздырылды. Төсеменің пен катод арасындағы қашықтық 250 мм болды. Жабындардың қалыңдығы N-ZrTiNb және (Zr-Ti-Cr-Nb)N сәйкесінше 4 және 6.2÷6.8 мкм құрайды. N-ZrTiNb, (Zr-Ti-Cr-Nb)N және (Zr-Ti-Cr-Nb-Si)N жабындарын тұндыру параметрлері 1-кестеде келтірілген.

1-кесте. Нитридті жабындарды тұндырудың технологиялық параметрлері

№ (сериялар)	Тұндырылған материал	Доға тогы IД, А	Азот қысымы PN, Pa	Ығысы кернеуі Uсм, V
1	N-ZrTiNb	95	0,05	– 100

2			0,5	– 100
1	N-ZrTiNb-Cr	110	0,3	– 100
2			0,7	– 100
3			0,3	– 200
4			0,7	– 200
1	N-ZrTiNb-CrSi	110	0,3	– 100
2			0,3	– 200

Жабындардың химиялық құрамы мен морфологиясы 15-20 кВ кернеуі бар JEOL JSM-6610 LV және JEOL 7001TTLS электронды микроскопиясын/энергетикалық дисперсиялық рентген спектроскопиясын (SEM/EDX) сканерлейтін PEGASUS рентгендік спектрометриялық жүйесін қолдана отырып зерттелді. Жабындардың химиялық байланыс күйі $MgK\alpha$ ($E=1253,6$ эВ) радиациясын қолдана отырып, рентгендік фотоэлектрлік спектроскопия (XPS, ЕС 2401) әдісімен талданды. XPS өлшеу алдында үлгілер аргонды плазмада 5 минут бүрку арқылы өңделді.

Рентгендік құрылымдық талдау «Shimadzu XRD-7000S» диффрактометрінде алынған зерттелген үлгілердің диффрактограммаларын талдау арқылы жүргізілді. Дифракциялық суреттер $CuK\alpha_{1/2}$ сәулеленуімен тіркелді. Эксперимент барысында келесі параметрлер қолданылды: сканерлеу жылдамдығы – минутына 2° ; сканерлеу қадамы – $0,02^\circ$; бұрыштар диапазоны – $25-90^\circ$; жинақтау нүктесінде 1,5 секунд. Кристаллиттердің орташа мөлшері «Powder Cell 2.4» инструменталды кеңеюін және бағдарламалық қамтамасыз етуді ескере отырып, дифракциялық максимумдарды кеңейту бойынша Дебай-Шеррер теңдеуінің көмегімен анықталды. Аспаптық кеңейту стандартты кремний ұнтағының максималды жарты ұзындығында анықталды және $0,14$ құрады. (Zr-Ti-Cr-Nb)N жабыны құрылымын тікелей зерттеу JEOL JEM 2100 трансмиссиялық электронды микроскоптың көмегімен жүргізілді.

Нитридті жабындардың механикалық сипаттамаларын (қаттылығын) зерттеу DM-8 қаттылық өлшегішінде жүргізілді. Іздер бір-бірінен $1,0$ мм қашықтықта жасалды, әр үлгі үшін он өлшеу жүргізілді. Тамшы компонентінің әсерін азайту үшін тұндырудан кейін жабын беті жылтыратылды.

Наноқаттылық пен серпімділік модулі Беркович алмаз инденторы бар наноиндентірлеуді (Hysitron TI 950 TriboIndenter) қолдана отырып өлшенді, максималды жүктеме 10000 мкН болды. Оливер-Фарр әдісін қолдана отырып, жүктеме-түсіру қисықтары бойынша қаттылық пен серпімділік модулінің мәндері өлшенді.

N-ZrTiNb, N-ZrTiNb-Cr және N-ZrTiNb-CrSi жабындарының адгезиясын өлшеу үшін Rockwell C алмаз инденторымен жабдықталған REVETEST (CSM Instruments) скретч-тестерін қолданды. нәтижелер жабынның бетіне екі сызаттар жасалды. Жабын төсемелері диаметрі $30,0$ мм және биіктігі $5,0$ мм болатын $18Cr10NiTi$ болат цилиндрлері болды. Диаметрі $6,0$ мм болатын шар (Al_2O_3) контрдене ретінде пайдаланылды.

Тректің беткі морфологиясы FEI Nova NanoSEM 450 сканерлейтін электронды микроскоптың көмегімен бақыланды. Үйкеліс пен акустикалық эмиссия коэффициентінің скрайбирлеу – LC жүктемесіне тәуелділік қисықтарының өзгеруі бойынша мынадай негізгі критикалық жүктемелер тіркелді.

Нәтижелері және оларды талқылау. 1-суретте N-ZrTiNb жабын бетінің суреті көрсетілген. Беттік морфологияны зерттеу көрсеткендей, жабындарды тұндыру плазма ағынының тамшы компонентіне байланысты бетінің кедір-бұдырлығын ($0,09$ -дан $0,42$

мкм-ге дейін) арттырады.

1-суреттегі көлденең қиманың кескінінен, b жабыны вакуумдық доғада тұндыру арқылы алынған материалдар үшін сипатталатын бағаналы құрылымды көрсетті. Бағандарда бос орындар бар екенін атап өткен жөн. N-ZrTiNb, N-ZrTiNb-Cr және N-ZrTiNb-CrSi жабындарындағы әртүрлі элементтердің концентрациясы әртүрлі тұндыру параметрлері кезінде 2-кестеде келтірілген. Барлық жабындардағы элементтердің құрамы тұндырылған нысанадағы элементтердің концентрациясына жақын болды.

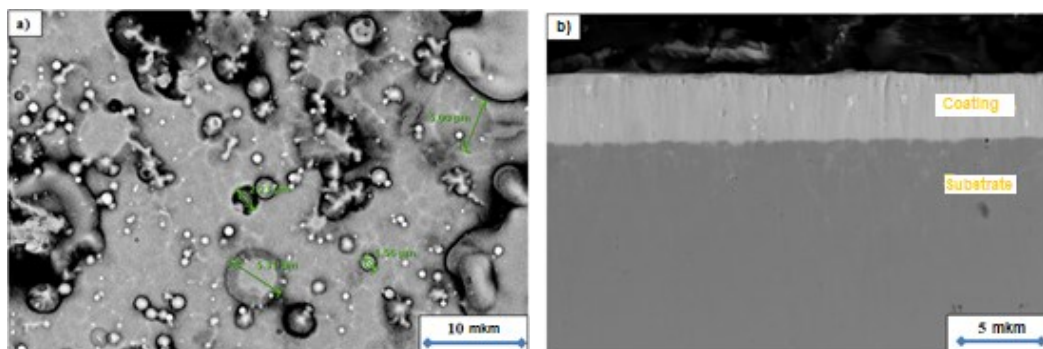


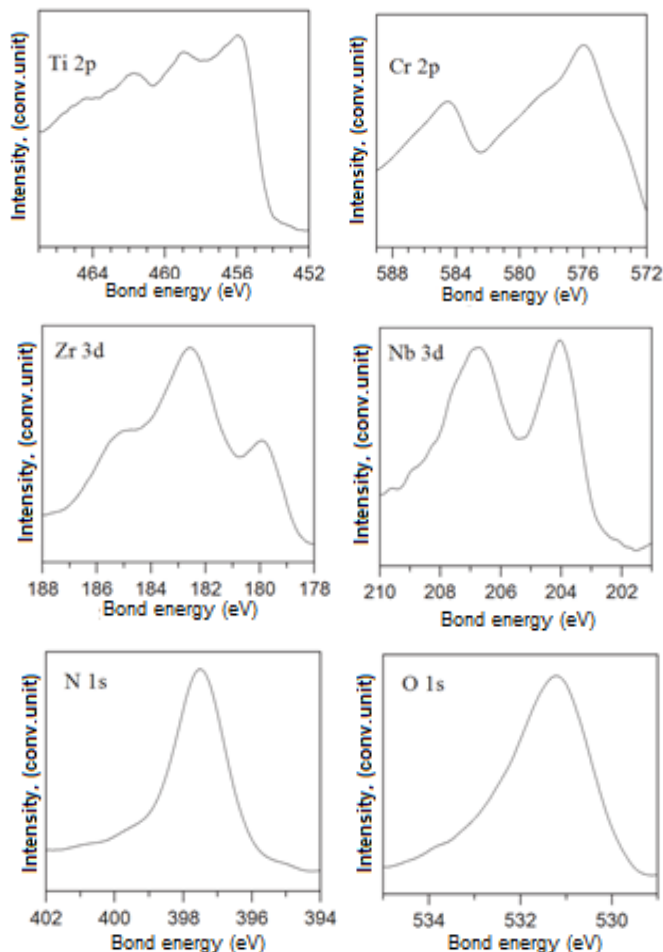
Figure 1. PN=0,5 Па кезінде нитридті жабындардың беті (a) және көлденең қимасының (b) бейнесі

N-ZrTiNb-Cr жабынының химиялық байланыстыру күйі және элементтік құрамы Ti 2p, Cr 2p, Zr 3d, Nb 3d, N 1s байланысты пиктермен XPS әдісімен (2-сурет) зерттелді. Деректерге сәйкес [17] 455,8 және 458,7 эВ кезінде Ti 2p пиктері тиісінше Ti-O және Ti-N байланыстарына сәйкес келеді; Cr 2p сәйкес Cr-N 576,1 эВ кезіндегі пик; Zr 3d сәйкес Zr-N және Zr-O байланыстарына тиісінше 180,1 эВ және 182,2 эВ кезінде; Nb 3d сәйкес Nb-N және Nb-O байланыстарына тиісінше 203,8 эВ және 207,5 эВ; Cr-N байланыстың 397,4 эВ кезінде N 1s пик; Nb-O байланыстарына 531,3 эВ кезінде O 1s. Бұл нәтижелер N-ZrTiNb-Cr жабыны TiN, TiO₂, Cr₂N, ZrN, ZrO₂, NbN және сәйкесінше Nb₂O₅ фазаларына жатқызылуы мүмкін Ti-N, Ti-O, Cr-N, Zr-N, Zr-O, Nb-N және Nb-O байланыстарынан тұратындығын көрсетеді. Осылайша, жабындар көп фазалы материал (Ti, Zr, Nb) N-Cr құрайды деп болжауға болады.

2-кесте. Нитридті жабындарды элементтік талдау

Сериялар №	Концентрация, ат.%						Қоспалар
	Ti	Zr	Cr	Nb	N	Si	
N-ZrTiNb							
1	20,91	20,38	-	19,99	39	-	-
2	20,52	19,36	-	19,26	41	-	-
N-ZrTiNb-Cr							
1	10,21	6,63	15,22	4,96	62	-	0,57
2	12,30	8,48	16,92	6,17	56	-	-
3	11,27	8,03	18,23	7,48	55	-	-

4	10,40	7,81	11,00	6,73	64	-	0,39
N-ZrTiNb-CrSi							
1	34,50	11,58	11,00	3,30	37	2,1	-
2	32,30	13,28	7,95	3,62	40	3,5	-

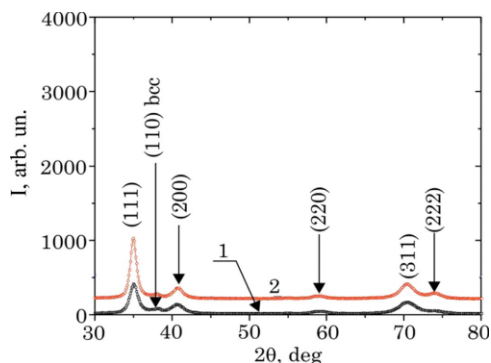


2-сурет. PN = 0,3 Па және U = 200 В кезінде тұндырылған (Zr-Ti-Cr-Nb)N жабынының XPS-пиктері

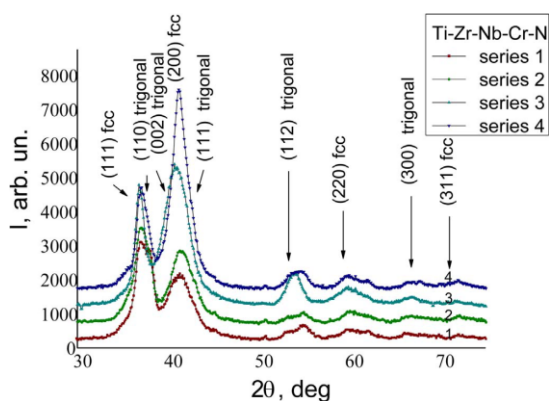
3-суретте N-ZrTiNb нитридті жабындарының рентгенограммалары көрсетілген. Дифрактометрдің рентгендік спектрлерін талдау анықтаушы фазалық құрамы беттік центрленген кубтық торы бар фаза (БЦК-фаза) екенін көрсетті. 2θ - 38° төмен қарқындылық пикі тамшы фазасына арналған вакуумды-доғалы әдіске тән көлемдік центрленген кубтық тормен (КЦК) аз қосындылардың болуын көрсетеді (1-суретті қараңыз).

Реакциялық газ қысымының жоғарылауының (0,05-тен 0,5 Па-ға дейін) өзіне тән ерекшелігі {111} жазықтықтар тобының пиктерінің күшеюі болып табылады, бұл кристаллиттердің өсу бағытын осымен [111] бетінің жазықтығына перпендикуляр етіп жоғарылатуымен анықталады. Кристаллиттердің мөлшері 0,05 Па ең төменгі қысымда 10 нм және 0,5 Па ең жоғары жұмыс қысымында 63 нм-ден жоғарылайтыны анықталды.

N-ZrTiNb-Cr нитридті жабындардың фазалық талдауы TiN ($a = 0,243$ нм, атаб = $0,244$ нм) БЦК фазасы және тригональды модификация Cr₂N (кеңістіктік топ R31m, $a = 0,4800$ нм, $c = 0,472$ нм) болуын көрсетеді (4-сурет). Рентгенограммалардан төсемнің ығысуы аралас (111) және (200) үшін (111) бағыттың өзгеруіне және үлкен бұрыштарда (тригональды Cr₂N фазасы) (112) және (300) көріністердің пайда болуына әсер ететіні анықталды. N-ZrTiNb-Cr нитридті жабындарды құрылымдық талдау XPS нәтижелеріне сәйкес келеді, ал жабындар фазалық қатпарлануға ұшырайды.



3-сурет. Азоттың әртүрлі парциалды қысымы кезінде алынған N-ZrTiNb жабындарының дифракциялық спектрлерінің аудандары: қисық 1 – PN=0,05 Па; 2 – PN=0,5 Па



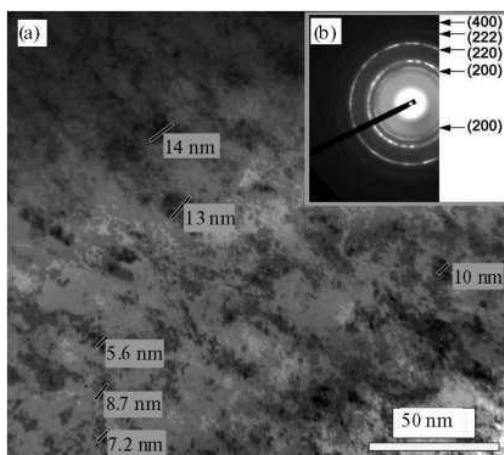
4-сурет. PN және U әртүрлі мәндерінде жағылған нитридті жабындардың рентгенограммасы

3-кестеде рентгенограммалар бойынша қосымша бағаланған N-ZrTiNb-Cr жабындарының түйірлердің өлшемдері мен торының параметрлері келтірілген. Бұл кестеде U өсуімен тордың тұрақтысы өсетіні көрсетілген, өйткені энергиялық атқылау азот атомдарының қарапайым атом көлемінен аз өсетін пленкадағы кеңістікке енуіне әкеледі («атом жарылысының әсері»). Сонымен қатар, N-ZrTiNb-Cr нитридті жабын түйірлерінің мөлшері барлық ықтимал ығысулармен шамамен 5,5 нм құрайды, яғни пленкалар өте ұсақ түйіршікті нанокристалды құрылымдарға ие. Бұл тұжырым электронды микроскопиялық және дифракциялық зерттеулердің нәтижелерімен расталады. 5-суреттен көріп отырғанымыздай, Zr-Ti-Cr-Nb жүйелері конденсация процесінде ұсақ дисперсті құрылымы бар

жабынды құрайды. Электрондық диаграммаларда БЦК фазасына жататын сақиналар байқалады.

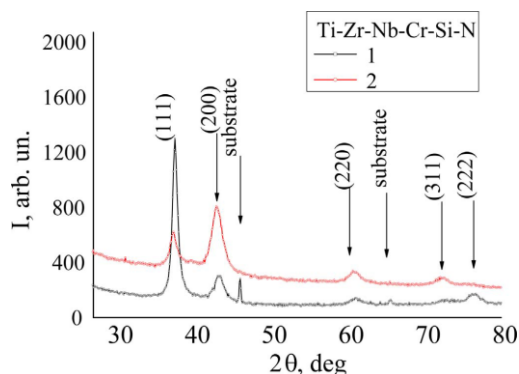
3-кесте. Рентгенқұрылымдық талдау әдісімен бағаланған кристаллиттердің мөлшері және нитридті жабын торының кезеңі

№	Нитридті жабын	Тор периоды, нм	Кристаллиттердің өлшемі, нм
1	N-ZrTiNb-Cr	0,4365	5,2
2		0,4359	4,5
3		0,4410	5,1
4		0,4381	6,9
1	N-ZrTiNb-CrSi	0,4332	11,5
2		0,4337	9,7



5-сурет. ПЭМ көмегімен алынған нитридті жабынның суреті: жарық өрістегі сурет (а), микродифракциялық сурет (b)

$PN=0,3$ Па және $U=100$ және 200 В кезінде тұндырылған N-ZrTiNb-CrSi жабындарының рентгенограммалары 6-суретте көрсетілген. Көріп отырғанымыздай, жабындардың рентгенографиясында N-ZrTiNb-CrSi төсеменің ығысуына үлкен әсер етеді. Нитридті жабындар үшін тек B1 фазасы (NaCl типі) БЦК-құрылымынан (111), (200), (220), (222) және (311) пиктеріне жататын XRD сызықтары ғана расталады. TiSiN сияқты нанокөміршіктік жабындар аморфты (Si₃N₄)/кристалды (TiN) композициялық құрылымдардың пайда болуымен сипатталатыны белгілі. БЦК емес Si₃N₄ нитридті фазасы БЦК құрылымында ерігіштігі төмен және тұндыру кезінде термодинамикалық шартты (спиноидты) сегрегация пайда болуы мүмкін. Айта кету керек, әр TiN түйіршігінің айналасында бірлік қабатқа (Si₃N₄) жету үшін тиісті Si мөлшері 5-тен 12 % ат-ға дейін құрайды. Бірақ нақты мөлшері түйіршіктің орташа мөлшеріне байланысты өзгереді [15, 16]. Біздің жағдайда, нақты жүйелерде бірнеше араласпайтын нитридтер бар, мысалы TiN және Si₃N₄ (төмен концентрацияда), жабындардағы тек бір БЦК фазасы нақты анықталды (5-суретті қараңыз). БЦК-фазалы нитридтің түзілуі жоғары араластыру энтропиясының әсерімен және шектеулі диффузиялық кинетикамен байланысты, онда атомдар тұрақты конфигурациясына жете алмайды [18].



6-сурет. PN = 0,3 Па және U (-100, -200 В) түрлі мәндеріндегі нитридті жабынның рентгендік дифракциясы

Төседегі ығысудың жоғарылауымен XRD пиктерінің орналасуы кіші бұрыштарға қарай жылжитыны анықталды (6-суретті қараңыз). Бұл әсердің бір түсіндірмесі – Френкель жұптары мен анти-Шоттки ақауларының пайда болуына байланысты N-ZrTiNb-CrSi жабындар торының параметрлерінің жоғарылауы. Бұл ығысуды NaCl типті тордың Si қатысуымен аздап қысылуы Si-нің торға аз қосылуымен және Me-Si қысқа байланыстарының пайда болуымен байланысты болуы мүмкін деп түсіндіруге болады. Сонымен қатар, Si концентрациясының жоғарылауы XRD пиктерінің ығысуына әкелуі мүмкін, бұл тұрақты тордың өзгеруін көрсетеді [19, 20]. Тұндырылған N-ZrTiNb-CrSi жабындарға арналған тордың параметрлері -100 В төсеменің теріс ығысуы кезінде 0,4337 нм-ге артады, -200 В ығысу кезінде 0,4332 нм артады (3-кесте). Орта өлшемді жабын түйіршіктері Шеррер формуласы бойынша рентгенограммамен есептелді және оның төседегі ығысудың ұлғаюына аса тәуелді. 1 сериялы (U=-100 В) жабындағы кристаллиттердің мөлшері орташа 11,5 нм, 2-9,7 нм (U=-200 В) сериялары үшін болды. Жоғары энергиялы ионды атқылау түйіршік мөлшерін азайтатын нуклеация орталықтарының көбеюіне байланысты түйіршік шекараларының миграциясының алдын алатыны белгілі. 3-кесте нәтижелерінен көрініп тұрғандай, Si мөлшері нөлден 3,5-ке дейін өскен кезде кристалл мөлшері 4,5-тен 11,5 нм-ге дейін өсті, ал тор параметрі төмендеді. Осындай нәтижелер Si бар нитридті жүйелерді зерттеуге арналған әртүрлі еңбектерде алынды [19, 20].

Механикалық сипаттамаларды, атап айтқанда барлық алынған жабындардың қаттылығын өлшеу нәтижелері 4-кестеде келтірілген. 4-кестеден көріп отырғанымыздай, нитридті N-ZrTiNb жабын үшін қаттылықтың максималды мәні (44,5 ГПа) реакциялық газдың қысымы PN=0,5 Па болған кезде қол жеткізіледі. Көріп отырғанымыздай, PN=0,3 Па және U = -100 В-да тұндырылған жабындардың қаттылығы N-ZrTiNb-Cr 30,9 ГПа құрайды және төседе -200 В-қа дейін ығысу кезінде 38,8 ГПа-ға дейін өзгереді. PN 0,7 Па-ға дейін көтерілгенде, қаттылықтың жоғарылауы пленкадағы Me/N күшті байланыстарының пайда болуымен түсіндіріледі. Сонымен қатар, жоғары қаттылық Cr2N фазасының жоғары болуына байланысты болуы мүмкін, өйткені Cr2N жабынының қаттылығы CrN жабынына қарағанда жоғары.

4-кесте. Нитридті жабындардың микроқаттылығының орташа мәндері

Сериялар	Микроқаттылық, ГПа
N-ZrTiNb HV0,05 ГПа	
1	37,2
2	44,5
N-ZrTiNb-Cr HV0,1 ГПа	
1	30,9
2	34,7
3	38,8
4	43,9

N-ZrTiNb-CrSi нитридті жабындар үшін $PN=0,3$ Па және $U=-100$ В кезінде тұндырылған, қаттылығы 29 ГПа, ал серпімділік модулі 291 ГПа құрайды. Төседегі ығысу потенциалының жоғарылауымен -200 В дейін қаттылық пен серпімді модуль сәйкесінше 24 және 254 ГПа дейін төмендеді. Қаттылықтың төмендеуінің бір түсіндірмесі шамадан тыс иондық атқылау болып табылады, нәтижесінде жабындар аз құрылымды болады, көбінесе (111) жоғары қарқындылықтағы бағдардан БЦК-бағдар құрылымына, оның ішінде қосымша бағдарларға (111) және (200) көшу.

Осылайша, зерттеулердің алынған эксперименттік және теориялық нәтижелері көп компонентті жүйелер N-ZrTiNb, N-ZrTiNb-Cr және N-ZrTiNb-CrSi негізінде қорғаныс жабындарын құру мәселесін шешудегі жаңа қадам болып табылады. бұл жоғары температурада, жүктемелерде және тозу қарқынында жұмыс істейтін әртүрлі өнімдердің өнімділігін арттыруға мүмкіндік береді. Алынған N-ZrTiNb, N-ZrTiNb-Cr және N-ZrTiNb-CrSi жабындардың қаттылығы тұндыру жағдайларына байланысты өзгереді: реакция газының қысымы PN және төседегі UCM ығысу потенциалы.

Қорытынды. Құрылымы мен салыстырмалы микроқаттылығын қоса алғанда, N-ZrTiNb жабындарының қасиеттеріндегі Cr және Si қоспаларының рөлі зерттелді. Зерттеу нәтижелері келесідей қорытындыланды:

1. Алғаш рет қосымша талдау әдістерінің көмегімен вакуумдық доғалы булану арқылы алынған наноқұрылымды жабындар N-ZrTiNb, N-ZrTiNb-Cr және N-ZrTiNb-CrSi зерттелді, онда әртүрлі фазалардың 5,2 және 63 нм өлшемдері бар нанокристаллиттердің пайда болуы анықталды.

2. Үштік жабындыларда негізгі фаза өсу текстурасы бар БЦК-торы бар қатты ерітінді фазасы (111) және өсу текстурасы бар КЦК-торы бар фазаның аз көлемдік үлесі (110) болып табылады.

3. Катодқа Cr және Si элементтері рет-ретімен қосылған кезде, жабындарда TiN негізіндегі ГЦК фазасы және бірінші жағдай үшін Cr₂N тригональды торы бар фаза, ал екіншісі үшін ГЦК қатты ерітіндісі тормен және өсу құрылымымен қалыптасады (111).

4. Микроқаттылықтың ең жоғары мәндері N-ZrTiNb жабындарда – 37-45 ГПа және N-ZrTiNb-Cr – 31-42 ГПа алынды, ал Si қосу микроқаттылықтың 24-29 ГПа дейін төмендеуіне әкеледі.

5. Камерадағы қысым 0,05-тен 0,3-0,7 Па-ға дейін жоғарылаған кезде, кейбір жағдайларда -100-ден -200 В-қа дейінгі төседегі потенциал жабындардың төседе адгезиясының жоғарылауына әкеледі. N-ZrTiNb-Cr жабынының материалына дейін N-ZrTiNb-Cr төсемдердің жергілікті қажалуы N-ZrTiNb-CrSi – 62 Н, ал N-ZrTiNb – 66 Н N-ZrTiNb – 46 Н жабындары үшін инденторға жүктеме жеткенде пайда болады (яғни ең үлкен мән).

Әдебиеттер тізімі

1. A.D. Pogrebnyak, A.P. Shpak, G.V. Kirik, N.K. Erdybaeva, M.V. Il'yashenko, A.A. Dem'yanenko, Yu.A. Kunitskii, A. Sh Kaverina, V.S. Baidak, N.A. Makhmudov, P.V. Zukowski, F.F. Komarov, V.M. Beresnev, Sh.M. Ruzimov, A.P. Shpylenko, Multilayered nano-microcomposite Ti-Al-N/TiN/Al₂O₃ coatings. Their structure and properties, *Acta Phys. Pol. A* 120 (1) (2011) 94-99.
2. A.D. Pogrebnyak, A.G. Ponomarev, D.A. Kolesnikov, V.M. Beresnev, F.F. Komarov, S.S. Mel'nik, M.V. Kaverin, Effect of mass transfer and segregation on the formation of superhard nanostructured Ti-Hf-N(Fe) coatings, *Tech. Phys. Lett.* 38 (2012) 623-626.
3. A.D. Pogrebnyak, B.A. Postol'nyi, Y.A. Kravchenko, A.P. Shipilenko, O.V. Sobol', V.M. Beresnev, A.P. Kuz'menko, Structure and Properties of N-ZrTiNb-Cr Multielement Superhard Coatings, *J. Superhard Mater.* 37 (2015) 101-111.
4. I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J.E. Greene, Microstructural evolution during film growth, *J. Vac. Sci. Technol. A* 21 (2003) 117-128.
5. A.D. Pogrebnyak, A.A. Bagdasaryan, I.V. Yakushchenko, V.M. Beresnev, The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them, *Rus.Chem. Rev.* 83 (11) (2014) 1027-1061.
6. S. Tan, X. Zhang, X. Wu, F. Fang, J. Jiang, Effect of substrate bias and temperature on magnetron sputtered CrSiN films, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 1850-1853.
7. M.H. Tsai, C.W. Wang, C.H. Lai, J.W. Yeh, J.Y. Gan, Thermally stable amorphous (AlMoNbSiTaTiVZr)50N50 nitride films diffusion barrier in copper metallization, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 052129(1)-052129(3).
8. A.D. Pogrebnyak, O.V. Sobol', V.M. Beresnev, P.V. Turbin, S.N. Dub, G.V. Kirik, A.E. Dmitrenko, Features of the structural state and mechanical properties of ZrN and Zr(Ti)-Si-N coatings obtained by ion-plasma deposition technique, *Tech. Phys. Lett.* 35 (10) (2009) 925-928.
9. O.V. Sobol, A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev, Effect of the preparation conditions on the phase composition, structure, and mechanical characteristics of vacuum-Arc Zr-Ti-Si-N coatings, *Phys. Met. Metallogr.* 112 (2011) 188-195.
10. H.T. Hsueh, W.J. Shen, M.H. Tsai, J.W. Yeh, Effect of nitrogen content and substrate bias in mechanical and corrosion properties of high-entropy films (AlCrSiTiZr)100-xNx, *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 4106-4112.
11. D. Pilloud, J.F. Pierson, A.P. Marques, A. Cavaleiro, Structural changes in Zr-Si-N films vs. their silicon content, *Surf. Coat. Technol.* 180 (2004) 352-356.
12. D.C. Tsai, Z.C. Chang, B.H. Kuo, M.H. Shiao, S.Y. Chang, F.S. Shieu, Structural morphology and characterization of (AlCrMoTaTi)N coating deposited via magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* 282 (2013) 789-797.
13. P.K. Huang, J.W. Yeh, Effects of nitrogen content on structure and mechanical properties of multi-element (AlCrNbSiTiV)N coating, *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 1891-1896.
14. A.D. Pogrebnyak, I.V. Yakushchenko, A.A. Bagdasaryan, O.V. Bondar, R. Krause-Rehberg, G. Abadias, P. Chartier, K. Oyoshi, Y. Takeda, V.M. Beresnev, O.V. Sobol, Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti-Hf-Zr-VNb)N coatings under different deposition conditions, *Mater.Chem. Phys.* 147 (2014) 1079-1091.
15. C.D. Wagner, *Handbook of XPS*, Physical Electronics Inc., Minnesota, 1995.
16. H. Holleck, Metastable coatings – Prediction of composition and structure, *Surf. Coat. Technol.* 36 (1988) 151-159.
17. M.H. Hsieh, M.H. Tsai, W.J. Shen, J.W. Yeh, Structure and properties of two Al-Cr-Nb-Si-Ti high-entropy nitride coatings, *Surf. Coat. Technol.* 221 (2013) 118-123.
18. H. Kim, S.R. Choi, S.Y. Yoon, Superhard Ti-Si-N coatings by a hybrid system of arc ion plating and sputtering techniques, *Surf. Coat. Technol.* 161 (2002) 243-248.
19. V. Braic, M. Balaceanu, M. Braic, A. Vladescu, S. Panseri, A. Russo, Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 10 (2012) 197-205.
20. P.J. Martin, A. Bendavid, J.M. Cairney, M. Hoffman, Nanocomposite Ti-Si-N, Zr-Si-N, Ti-Al-Si-N, Ti-Al-V-Si-N thin film coatings deposited by vacuum arc deposition, *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 2228-2235.