Физика конденсированного состояния

Condensed state physics

УДК 538.9+539.23

ЭФФЕКТ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ И ТРИБОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ TIAICN

С. В. КОНСТАНТИНОВ¹⁾, Ф. Ф. КОМАРОВ¹⁾, И. В. ЧИЖОВ²⁾, В. А. ЗАЙКОВ²⁾, В. В. ПИЛЬКО¹⁾

¹⁾Институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ, ул. Курчатова, 7, 220045, г. Минск, Беларусь ²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Образец цитирования:

Константинов СВ, Комаров ФФ, Чижов ИВ, Зайков ВА, Пилько ВВ. Эффект влияния углерода на структурно-фазовое состояние и трибомеханические свойства наноструктурированных покрытий TiAlCN. *Журнал Белорусского государственного университета.* Физика. 2023;3:44–56. EDN: NSDKSD

For citation:

Konstantinov SV, Komarov FF, Chizhov IV, Zaikov VA, Pilko VV. The effect of carbon on the structural-phase state and tribomechanical properties of nanostructured TiAlCN coatings. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2023;3:44–56. Russian.

EDN: NSDKSD

Авторы:

Станислав Валерьевич Константинов – кандидат физикоматематических наук, доцент; старший научный сотрудник лаборатории элионики.

Фадей Фадеевич Комаров – доктор физико-математических наук, академик НАН Беларуси, профессор; заведующий лабораторией элионики.

Игорь Викторович Чижов – аспирант кафедры физической электроники и нанотехнологий факультета радиофизики и компьютерных технологий. Научный руководитель – С. В. Константинов.

Валерий Александрович Зайков – старший научный сотрудник кафедры физической электроники и нанотехнологий факультета радиофизики и компьютерных технологий.

Владимир Владимирович Пилько – научный сотрудник лаборатории элионики.

Authors:

Stanislav V. Konstantinov, PhD (physics and mathematics), docent; senior researcher at the laboratory of elionics.

svkonstantinow@gmail.com https://orcid.org/0000-0002-4489-8751

Fadei F. Komarov, doctor of science (physics and mathematics), academician of the National Academy of Sciences of Belarus, full professor; head of the laboratory of elionics. *komarovf@bsu.by*

https://orcid.org/0000-0001-8292-8942

Igor V. Chizhov, postgraduate student at the department of physical electronics and nanotechnologies, faculty of radiophysics and computer technologies.

igorchizhovwork@gmail.com

https://orcid.org/0000-0002-4455-2128

Valery A. Zaikov, senior researcher at the department of physical electronics and nanotechnologies, faculty of radiophysics and computer technologies.

valery48@tut.by

Vladimir V. Pilko, researcher at the laboratory of elionics. *pilkow@mail.ru*



Обозначены перспективы применения в современном машиностроении, атомной энергетике и космической технике стойких к ряду негативных воздействий покрытий на базе нитридов и карбонитридов переходных металлов, формируемых вакуумно-плазменными методами нанесения. Методом реактивного магнетронного распыления сформированы наноструктурированные покрытия TiAlCN с различной концентрацией азота и углерода. Определены структурно-фазовое состояние, элементный состав, морфология и толщины полученных покрытий. С использованием наноиндентирования по методике Оливера – Фарра, а также трибомеханических испытаний измерены твердость (*H*), модуль Юнга (*E*), показатель ударной вязкости (*H*/*E*^{*}) и коэффициент трения покрытий TiAlCN. Сформированные покрытия TiAlCN обладают однофазной структурой неупорядоченного твердого раствора (Ti, Al)(C, N) с гранецентрированной кубической решеткой. Средний размер кристаллитов (Ti, Al)(C, N) составил от (10 ± 5) до (60 ± 5) нм. Установлено, что концентрация углерода, равной 7,3 ат. % (*P*_{N2}: *P*_{C2H2} = 1 : 2), обеспечивает получение покрытий TiAlCN с большей твердостью (свыше 32 ГПа), но при этом наблюдается снижение ударной вязкости (отношения *H*/*E*^{*}). Наименыший коэффициент трения (0,30–0,32) продемонстрировали покрытия TiAlCN, сформированные в режимах с соотношения ми парциальных давлений реактивных газов (азота и ацетилена) *P*_{N2}: *P*_{C2H2} = 2 : 1 и *P*_{N2}: *P*_{C2H2} = 1 : 2.

Ключевые слова: реактивное магнетронное распыление; наноструктурированные покрытия TiAlCN; структурно-фазовое состояние; трибомеханические свойства; наноиндентирование; коэффициент трения.

THE EFFECT OF CARBON ON THE STRUCTURAL-PHASE STATE AND TRIBOMECHANICAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED TIAICN COATINGS

S. V. KONSTANTINOV^a, F. F. KOMAROV^a, I. V. CHIZHOV^b, V. A. ZAIKOV^b, V. V. PILKO^a

 ^aA. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems, Belarusian State University, 7 Kurchatava Street, Minsk 220045, Belarus
^bBelarusian State University, 4 Niezaliezhnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus Corresponding author: S. V. Konstantinov (svkonstantinow@gmail.com)

Prospects for the use in modern mechanical engineering, nuclear power engineering and space technology of coatings resistant to a number of negative influences based on transition metal nitrides and carbonitrides formed by vacuum-plasma deposition methods are outlined. Nanostructured TiAlCN coatings with different concentrations of nitrogen and carbon were formed by reactive magnetron sputtering. The structural-phase state, elemental composition, morphology, as well as thicknesses of the obtained coatings are determined. Hardness (*H*), Young's modulus (*E*), impact strength index (*H*/*E*^{*}) and friction coefficient of TiAlCN coatings were measured using nanoindentation according to the Oliver – Pharr method, as well as tribomechanical tests. The formed TiAlCN coatings have a single-phase structure of a disordered (Ti, Al)(C, N) solid solution with a face-centered cubic lattice. The average crystallite size of the (Ti, Al)(C, N) was in the range from (10 ± 5) to (60 ± 5) nm. The carbon concentration in TiAlCN coatings significantly affects the change in mechanical properties. At a low carbon concentration of 7.3 at. % ($P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 2: 1$) TiAlCN coatings have sufficiently high hardness (more than 25 GPa) and impact strength. Increased carbon concentration of 30.3 at. % ($P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 1: 2$) makes it possible to obtain TiAlCN coatings with higher hardness (above 32 GPa), at the same time, a decrease in impact strength (H/E^* ratio) is observed. The lowest friction coefficient (0.30–0.32) was demonstrated by TiAlCN coatings formed in regimes with nitrogen and acetylene reactive gases partial pressures ratios $P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 2: 1$ and $P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 1: 2$.

Keywords: reactive magnetron sputtering; nanostructured TiAlCN coatings; structural-phase state; tribomechanical properties; nanoindentation; friction coefficient.

Введение

Эффективное повышение эксплуатационных свойств поверхностей трущихся деталей узлов и механизмов возможно путем нанесения износостойких покрытий [1]. В качестве таковых могут использоваться керамические покрытия на базе нитрида титана с добавками, например TiAlN [2]. Свойства нитридных покрытий исследованы в значительной степени. Известно, что они обладают высокой твердостью, износостойкостью, а также стойкостью к окислению, в том числе высокотемпературному [3]. В то же время свойства карбонитридных покрытий изучены в существенно меньшей степени, однако сообщалось, что такие из них, как TiAlCN, могут обладать сверхтвердостью [4], низким коэффициентом трения [5]. Интерес представляет также применение их оптических свойств. Покрытия TiAlN, TiAlCN перспективны для солнечной энергетики, где они могут использоваться как поглощающие слои в солнечных коллекторах [6; 7]. Авторы публикации [8] сообщали о возможности применения покрытий TiAlN в качестве селективно-поглощающих покрытий для контроля температурного режима работы спутников, малых космических аппаратов. В настоящее время уже известно, что наноструктурированные керамические покрытия обладают повышенной радиационной стойкостью ввиду наличия большой интегральной протяженности интерфейсов, которые действуют как эффективные стоки для радиационно-индуцированных дефектов структуры [9–13].

Для надежного функционирования механических узлов космических аппаратов требуется применение износостойких покрытий, обладающих антифрикционными свойствами. Добавление углерода, меди и серебра в состав покрытий TiAlN позволяет уменьшить коэффициент трения и увеличить срок эксплуатации механического узла [1; 3]. Кроме того, в целях обеспечения стабильного функционирования космического аппарата в целом и его оборудования необходимо применять защитные покрытия и специальные функциональные радиационно стойкие материалы. В частности, для обеспечения надежного функционирования механических узлов и сочленений космического аппарата, исключая контактное залипание, целесообразно использовать нитридные и карбонитридные наноструктурированные покрытия на основе модифицированного добавками нитрида титана.

В связи с вышеизложенным актуальной задачей является выяснение механизмов и обнаружение закономерностей структурообразования карбонитридных покрытий TiAlCN, а также установление влияния концентрации углерода на их структурно-фазовое состояние и свойства, в частности трибомеханические.

Материалы и методы исследования

Для осаждения карбонитридных покрытий TiAlCN и определения их структурных и трибомеханических свойств использовались подложки из монокристаллического кремния Si (100), титана марки BT1-0 и нержавеющей стали марки 12X18H10T. Осаждение покрытий TiAlCN с адгезионным подслоем TiAl методом реактивного магнетронного распыления производилось на модернизированной установке УВН-2M (рис. 1), оснащенной магнетронным распылителем, ионным источником, системами нагрева подложек, подачи смещения на подложку и модульным комплексом управления расходом газов (МКУРГ) [1; 14]. Для формирования карбонитридных слоев использовалась комбинация реактивных газов – азота (N₂) и ацетилена (C₂H₂). Нанесение осуществлялось из композитной мишени TiAl. Аналогичная технология формирования была применена для нанесения слоев TiAlCuCN, TiAlSiCN [14; 15].



Рис. 1. Схема внутренней оснастки вакуумной камеры модернизированной установки УВН-2М: *1* – оптический датчик МКУРГ; *2* – магнетрон; *3* – подложкодержатель;

4 – ИК-нагреватель; 5 – система вращения; 6 – заслонка; 7 – ионный источник

Fig. 1. Scheme of the internal equipment of the vacuum chamber of the modernised UVN-2M facility:

I – optical sensor of modular gas flow control complex; 2 – magnetron; 3 – substrate holder; 4 – IR heater; 5 – rotation system; 6 – damper; 7 – ion source Нанесение покрытий TiAlCN проводилось в различных режимах с разной степенью реактивности [14]. Нумерация режимов и основные параметры осаждения покрытий представлены в табл. 1.

Таблица 1

Основные параметры осаждения покрытий TiAlCN в различных режимах

Table 1

Номер режима	α	<i>I_p</i> , A	U_p, \mathbf{B}	<i>Р</i> , Па	<i>I_b</i> , мА	U_b , B	T_s , °C	τ, мин	<i>h</i> , нм	$V_{\rm dep}$, нм/с
1	0,46	1,51	450	0,72	68	-150	450	40	1380	0,58
2	0,55	1,51	470	0,72	65	-100	450	42	2520	1,00
3	0,55	1,51	465	0,72	64	-100	450	42	3350	1,33

Main parameters of TiAICN coatings deposition in various regimes

Примечание. Символ α – степень реактивности; I_p – ток источника питания; U_p – напряжение источника питания; P – давление газов; I_b – ток смещения; U_b – напряжение смещения; T_s – температура подложки; τ – время нанесения покрытия; h – толщина покрытия; $V_{\rm dep}$ – скорость нанесения покрытия.

Для режима 1 соотношение парциальных давлений азота ($P_{N_2} = 0,045 \Pi a$) и ацетилена ($P_{C_2H_2} = 0,045 \Pi a$) составляло P_{N_2} : $P_{C_2H_2} = 1 : 1$, для режима 2 соотношение парциальных давлений азота ($P_{N_2} = 0,084 \Pi a$) и ацетилена ($P_{C_2H_2} = 0,042 \Pi a$) было P_{N_2} : $P_{C_2H_2} = 2 : 1$ (недостаток ацетилена в газовой смеси), а для режима 3 соотношение парциальных давлений азота ($P_{N_2} = 0,045 \Pi a$) и ацетилена парциальных давлений азота ($P_{C_2H_2} = 0,090 \Pi a$) составляло P_{N_2} : $P_{C_2H_2} = 1 : 2$ (избыток ацетилена в газовой смеси). Степень реактивности и режимы осаждения выбирались из условия достижения наилучших механических характеристик покрытий [1; 2; 9–15] (высокая нанотвердость и износостойкость), которые связаны с компонентным составом покрытий и их структурой. Значение степени реактивности $\alpha = 0,46$ – покрытиям TiAlCN с небольшим дефицитом реактивного газа (азота и ацетилена).

Морфология и микроструктура исследуемых покрытий на кремниевых подложках изучались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью электронного микроскопа Hitachi S-4800 (Япония). Ускоряющее напряжение электронного пучка варьировалось от 3 до 20 кВ. Микроскоп был оснащен датчиком рентгеновского излучения (энергодисперсионным спектрометром), позволяющим определять элементный состав исследуемых покрытий методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС). Толщина покрытий измерялась с помощью СЭМ в геометрии поперечного сечения. Скорость осаждения рассчитывалась на основе полученных методом СЭМ значений толщины.

Рентгеноструктурный и фазовый анализ покрытий TiAlCN осуществлялся с использованием рентгеновского дифрактометра ADANI PowDiX 600/300 (*ADANI Systems*, Великобритания) с фокусировкой по Брэггу – Брентано. Длина волны излучения СоК_α составляла 1,7889 Å.

Измерения твердости покрытий производились методом наноиндентирования по методике Оливера – Фарра [16], при этом использовался прибор Nanohardness Tester (модель NHT2) (*CSM Instruments*, Швейцария) с алмазным индентором Берковича. Испытания и построения кривых нагрузки-разгрузки осуществлялись при максимальной нагрузке на индентор 0,05–0,10 H.

Для исследования трибомеханических свойств наноструктурированных покрытий в Институте прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко БГУ был разработан и адаптирован метод исследования износостойкости и коэффициента трения плоских образцов конструкционных материалов в паре диск – плоскость с нанесенными на их поверхность упрочняющими покрытиями [11]. Конструкция макета, реализующего эту методику, допускает проведение экспрессного контроля износостойкости покрытия путем простого измерения длины трека износа с помощью оптического микроскопа. Исследования износостойкости и коэффициента трения покрытий проводились при воздействии на них нагрузки 100 мН в течение 20 мин.

Результаты и их обсуждение

Установленные по результатам СЭМ толщина и скорость нанесения покрытий TiAlCN приведены в табл. 1. В табл. 2 представлен элементный состав полученных покрытий TiAlCN, осажденных из композитной мишени TiAl в различных режимах.

Выявлено, что повышение парциального давления ацетилена с $P_{C_2H_2} = 0,042$ Па в режиме 2 до $P_{C_2H_2} = 0,045$ Па в режиме 1 при уменьшении давления азота в 2 раза приводит к увеличению концентрации углерода в покрытии TiAlCN с 7,3 до 26,1 ат. % соответственно. При дальнейшем повышении

парциального давления ацетилена до $P_{C_2H_2} = 0,090$ Па концентрация углерода увеличивается до 30,3 ат. %. Изменение концентрации азота при этом пропорционально изменению концентрации углерода. Концентрации металлических компонентов (Ti и Al) во всех трех режимах примерно равны и соответствуют их концентрации в мишени. Наличия кислорода в покрытиях TiAlCN не обнаружено.

Таблица 2

Элементный состав покрытий TiAlCN

Table 2

			-			0					
Номер режима	α	Концентрация, ат. %									
		Ti	Al	Ν	С	Si	Mg	Cu			
1	0,46	30,5	30,8	10,9	26,1	0,6	0,4	0,7			
2	0,55	36,9	27,8	26,8	7,3	0,2	0,4	0,6			
3	0,55	28,7	25,1	14,5	30,3	0,3	0,5	0,6			

Elemental composition of TiAlCN coatings

На рис. 2 и 3 представлены рентгеновские дифрактограммы покрытий TiAlCN, сформированных в режимах 2 и 3 со степенью реактивности $\alpha = 0,55$ и соотношением парциальных давлений азота и ацетилена P_{N_2} : $P_{C_2H_2} = 2 : 1$ и P_{N_2} : $P_{C_2H_2} = 1 : 2$ соответственно.

Обнаружены пики дифракции от фазы аустенита γ -Fe (111), (200), (220), (311) подложки из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т. Также обнаружены пики дифракции от фазы (Ti, Al)(C, N) (111), (200), (220), (311), (222), (400). Данная фаза представляет собой неупорядоченный твердый раствор замещения на базе гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки типа NaCl нитрида титана (TiN). Установлено, что пики дифракции от покрытий TiAlCN смещены в область бо́льших значений угла 20 относительно пиков дифракции от чистого нитрида титана. Данный факт свидетельствует о замещении атомов титана атомами алюминия, обладающими меньшим атомным радиусом ($R_{Ti} = 1,47$ Å, $R_{Al} = 1,43$ Å) [14]. Формирование однофазной структуры характерно для покрытий TiN [2], TiAlN [12], TiCrN [3], а также некоторых других покрытий [4–8], наносимых вакуумно-плазменными методами.



Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма покрытия TiAlCN, сформированного в режиме 2 со степенью реактивности $\alpha = 0,55$ и соотношением парциальных давлений азота и ацетилена $P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 2:1$ *Fig. 2.* X-ray diffraction pattern from the TiAlCN coating formed in regime 2 with the degree of reactivity $\alpha = 0.55$ and the ratio of partial pressures of nitrogen and acetylene $P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 2:1$



сформированного в режиме 3 со степенью реактивности $\alpha = 0,55$ и соотношением парциальных давлений азота и ацетилена $P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 1:2$ *Fig. 3.* X-ray diffraction pattern from the TiAlCN coating formed in regime 3 with the degree of reactivity $\alpha = 0.55$ and the ratio of partial pressures of nitrogen and acetylene $P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 1:2$

Не выявлено отдельных углеродсодержащих фаз, что свидетельствует о присутствии атомов углерода в составе фазы комплексного нитрида (Ti, Al)(C, N). Аналогичное фазовое состояние отмечалось для карбонитридных покрытий TiAlCuCN [1; 14], TiAlSiCN [15], где также было установлено формирование однофазной структуры твердого раствора с инкорпорированием атомов углерода в нитрид. В случае повышения концентрации углерода в режиме 3 наблюдается интенсификация пиков дифракции от фазы (Ti, Al)(C, N) (111), (220), (222). При этом можно отметить раздвоение пика (222), что в некоторой степени свидетельствует о сегрегации фазы (Ti, Al)(C, N) на Ti(C, N) и Al(C, N) при увеличении концентрации углерода свыше 30 ат. %.

Наличие диффузного уширения пиков дифракции от фазы (Ti, Al)(C, N) говорит о нанокристаллической природе полученных покрытий TiAlCN. Рассчитанный по формуле Селякова – Шеррера [14] средний размер кристаллитов фазы (Ti, Al)(C, N) покрытия TiAlCN варьируется в диапазоне от (10 ± 5) до (60 ± 5) нм.

На рис. 4–6 приведены СЭМ-микрофотографии поверхности и сколов покрытий TiAlCN, сформированных на кремниевых подложках в режимах 1–3 с различным соотношением парциальных давлений реактивных газов. Из представленных микрофотографий видно, что поверхность всех осажденных покрытий гладкая, без разрывов и пустот. Определенные методом СЭМ толщины полученных покрытий TiAlCN составили 1,3–3,4 мкм. Покрытия TiAlCN, осажденные в режиме 1, являются столбчатыми, с хорошо выраженными границами и диаметром столбцов от 50 до 150 нм. Структуры, сформированные в режиме 3, также имеют столбчатую морфологию со значительно меньшими столбцами диаметром до 50 нм. При нанесении в режиме 2 покрытия обладают равноосной глобулярной морфологией, столбцы роста не наблюдаются, что, как известно [3; 14], положительно сказывается на механических свойствах: способствует повышению твердости и ударной вязкости покрытий. Рассчитанный средний размер кристаллитов, составляющий от (10 ± 5) до (60 ± 5) нм, коррелирует с результатами рентгеноструктурного анализа. Из этого следует, что уменьшение концентрации углерода в покрытиях TiAlCN способствует формированию более мелкодисперсной наноструктуры глобулярной морфологии.

На рис. 7–9 представлены результаты наноиндентирования по методике Оливера – Фарра [16] покрытий TiAlCN, сформированных в режимах 1–3 с различным соотношением парциальных давлений азота и ацетилена. При измерениях коэффициент Пуассона в соответствии с литературными данными принимался равным величине v = 0,3 [3; 14].



Рис. 4. СЭМ-микрофотографии поверхности (*a*) и скола (б) покрытия TiAlCN, сформированного на кремниевой подложке в режиме 1 с соотношением парциальных давлений азота и ацетилена P_{N_2} : $P_{C_3H_2} = 1 : 1$ *Fig. 4.* SEM micrographs of the surface (*a*) and cleavage (*b*) of TiAlCN coating formed on silicon substrates in regime 1 with the ratio of partial pressures of nitrogen and acetylene P_{N_1} : $P_{C_3H_2} = 1 : 1$



Рис. 5. СЭМ-микрофотографии поверхности (*a*) и скола (б) покрытия TiAlCN, сформированного на кремниевой подложке в режиме 2 с соотношением парциальных давлений азота и ацетилена $P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 2: 1$ *Fig. 5.* SEM micrographs of the surface (*a*) and cleavage (*b*) of TiAlCN coating formed on silicon substrates in regime 2 with the ratio of partial pressures of nitrogen and acetylene $P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 2: 1$



Рис. 6. СЭМ-микрофотографии поверхности (*a*) и скола (б) покрытия TiAlCN, сформированного на кремниевой подложке в режиме 3 с соотношением парциальных давлений азота и ацетилена $P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 1:2$ *Fig. 6.* SEM micrographs of the surface (*a*) and cleavage (*b*) of TiAlCN coating formed on silicon substrates in regime 3 with the ratio of partial pressures of nitrogen and acetylene $P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 1:2$











На рис. 10 представлены зависимости нанотвердости и модуля Юнга покрытий TiAlCN, сформированных в режимах с различным соотношением давлений реактивных газов в вакуумной камере.

По результатам измерения нанотвердости установлено, что покрытия TiAlCN, нанесенные во всех трех режимах, обладают достаточно высокой твердостью (более 17 ГПа) и подходят для применения в сферах машиностроения и космической техники. Варьирование концентрации углерода в покрытиях TiAlCN существенно влияет на изменение величины их твердости.

Обнаружено, что наибольшими твердостью (H = 32,3 ГПа) и модулем Юнга (E = 306 ГПа) обладают покрытия TiAlCN, сформированные на подложках из титана марки BT1-0 в режиме с соотношением парциальных давлений азота и ацетилена $P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 1:2$ (режим 3). Наименьшие твердость (H = 17,1 ГПа) и модуль Юнга (E = 248 ГПа) показало покрытие TiAlCN, нанесенное в режиме с соотношением парциальных давлений азота и ацетилена $P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 1:1$ (режим 1). Средний результат по величине твердости (H = 25,5 ГПа) и модулю Юнга (E = 226 ГПа) продемонстрировало покрытие, осажденное в режиме с соотношением парциальных давлений азота и ацетилена $P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 1:1$ (режим 1). Средний результат по величине твердости (H = 25,5 ГПа) и модулю Юнга (E = 226 ГПа) продемонстрировало покрытие, осажденное в режиме с соотношением парциальных давлений азота и ацетилена $P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 2:1$ (режим 2).

Как было показано в работах А. Лэйланда и А. Мэтьюса [17], Й. Мусила [3], ударная вязкость наноструктурированных покрытий определяется отношением H/E^* , где E^* – эффективный модуль Юнга, вычисляемый по формуле $E^* = \frac{E}{1-v^2}$ (v – коэффициент Пуассона). Если отношение $H/E^* \ge 0,1$, то покрытия можно считать твердыми и одновременно достаточно пластичными, т. е. обладающими высокой ударной вязкостью разрушения [3; 14; 17].

Были рассчитаны отношения H/E^* для сформированных покрытий TiAlCN с различным содержанием углерода. Для покрытий TiAlCN, нанесенных в режиме 1, отношение H/E^* составило величину 0,06, для покрытий TiAlCN, сформированных в режиме 2, – величину $H/E^* = 0,103$, для покрытий TiAlCN, осажденных в режиме 3, – величину $H/E^* = 0,096$. Из полученных результатов следует, что наибольшей ударной вязкостью разрушения обладает покрытие TiAlCN, сформированное в режиме 2 с соотношением парциальных давлений азота и ацетилена $P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 2:1$. Наименьшую ударную вязкость разрушения имеет покрытие TiAlCN, нанесенное в режиме 1 с соотношением парциальных давлений азота и ацетилена $P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 1:1$. Анализ фотографий отпечатков трехгранного алмазного индентора Берковича на поверхности иссле-

²Анали́з фотографий отпечатков трехгранного алмазного индентора Берковича на поверхности исследуемых покрытий TiAlCN, сформированных во всех трех режимах нанесения, свидетельствует в пользу их высокой трещиностойкости и ударной вязкости. На поверхности покрытий не обнаружено трещин после индентирования. Гладкий характер кривых нагрузки-разгрузки также указывает на однородность покрытий по глубине и их высокую трещиностойкость.



Рис. 10. Зависимости нанотвердости и модуля Юнга покрытий TiAlCN, сформированных с различным соотношением парциальных давлений азота и ацетилена

Fig. 10. Dependences of nanohardness and Young's modulus of TiAlCN coatings formed with different partial pressure ratios of nitrogen and acetylene

Из результатов наноиндентирования прослеживается нелинейная связь между концентрацией углерода в покрытиях TiAlCN и их твердостью.

Главным драйвером изменения твердости покрытий TiAlCN является изменение их структуры и морфологии при варьировании концентрации углерода. В режиме 1 при равных парциальных давлениях азота и ацетилена в покрытии TiAlCN формируется рыхлая морфология ростовых колонок с наибольшим средним размером зерен в них. Вследствие этого твердость покрытий TiAlCN, полученных в режиме 1, оказалась минимальной. При нанесении в режиме 2 с соотношением парциальных давлений азота и ацетилена P_{N_2} : $P_{C_2H_2} = 2 : 1$ формируется структура с более плотной равноосной морфологией кристаллитов без выделенных колонок роста. Вследствие этого твердость покрытий TiAlCN значительно повышается с уменьшением концентрации углерода до 7,3 ат. % по результатам ЭДРС.

В режиме 3 с соотношением парциальных давлений азота и ацетилена $P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 1:2$ при увеличении концентрации углерода в покрытии TiAlCN до 30,3 ат. % твердость последнего существенно возрастает (до величин свыше 32 ГПа). В данном случае морфология покрытий слабо меняется по сравнению с таковой при нанесении в режиме 2. Однако фаза твердого раствора (Ti, Al)(C, N), из которой состоят покрытия TiAlCN, обедняется по азоту и обогащается по углероду, вследствие чего ее механические свойства становятся более близки к свойствам чистого карбида титана. Согласно литературным данным твердость карбида титана превосходит твердость нитрида титана и составляет примерно 30 ГПа [3]. В то же время, как известно [18], карбид титана не обладает достаточной ударной вязкостью по сравнению с таковой нитрида титана и склонен к хрупкому разрушению, что может быть критичным для многих сфер применения, в частности для космической техники.

Таким образом, по результатам наноиндентирования установлено, что концентрация углерода в покрытиях TiAlCN существенно влияет на изменение их механических свойств. Малая концентрация углерода ($P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 2: 1$) обеспечивает получение покрытий TiAlCN с достаточно высокими твердостью (более 25 ГПа) и ударной вязкостью. Повышенная концентрация углерода ($P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 1: 2$) позволяет получать покрытия TiAlCN с большей твердостью (свыше 32 ГПа), несколько жертвуя при этом ударной вязкостью (формируются более хрупкие пленки). Режим нанесения с одинаковыми парциальными давлениями азота и ацетилена ($P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 1: 1$) является самым невыгодным как по твердости формируемых покрытий, так и по их ударной вязкости.

На рис. 11 представлены результаты трибомеханических испытаний исследуемых покрытий TiAlCN, сформированных с различным соотношением парциальных давлений реактивных газов.

Обнаружено, что коэффициент трения покрытий TiAlCN варьируется в довольно широком диапазоне (0,30–0,60). Небольшие колебания величины коэффициента трения покрытий в зависимости от времени испытаний свидетельствуют об однородности покрытий по глубине и адекватности метода исследования.



Рис. 11. Зависимости коэффициента трения покрытий TiAlCN,
сформированных с различным соотношением парциальных давлений азота и ацетилена
Fig. 11. Dependences of the friction coefficient of TiAlCN coatings formed with different partial pressure ratios of nitrogen and acetylene

Установлено, что наибольшим коэффициентом трения (0,55–0,60) обладает покрытие TiAlCN, сформированное в режиме с соотношением парциальных давлений азота и ацетилена P_{N_2} : $P_{C_2H_2} = 1 : 1$ (режим 1). Наименьший коэффициент трения (0,30–0,32) показали покрытия TiAlCN, нанесенные в режимах с соотношениями парциальных давлений азота и ацетилена P_{N_2} : $P_{C_2H_2} = 2 : 1$ (режим 2) и P_{N_2} : $P_{C_2H_2} = 1 : 2$ (режим 3). В режимах 2 и 3 покрытия демонстрируют примерно равные коэффициенты трения, однако в среднем коэффициент трения несколько меньше для покрытия TiAlCN, сформированного в режиме 2 с соотношением парциальных давлений азота и ацетилена $P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 2 : 1$.

Как следует из результатов трибомеханических испытаний, изменение концентрации углерода заметно влияет на изменение величины коэффициента трения покрытий TiAlCN.

За счет формирования столбчатой рыхлой морфологии роста покрытий TiAlCN в случае нанесения в режиме 1 коэффициент трения изменяется во времени в результате процесса изнашивания. Для покрытий TiAlCN, сформированных в режимах 2 и 3, такого явления не наблюдается вследствие значительно более плотной и однородной морфологии равноосных кристаллитов. Также и коэффициент трения ниже при формировании покрытий TiAlCN в режимах 2 и 3 при отсутствии в морфологии колонок роста и иных неоднородностей.

Таким образом, для обеспечения оптимальных трибомеханических свойств и минимализации коэффициента трения покрытий TiAlCN космического назначения целесообразным является получение ГЦК-структуры типа NaCl однофазного твердого раствора (Ti, Al)(C, N), обладающей равноосной глобулярной морфологией с подавлением столбцов роста, что достигается формированием в режимах с избытком (режим 2, $\alpha = 0.55$, P_{N_2} : $P_{C_2H_2} = 2 : 1$) или недостатком (режим 3, $\alpha = 0.55$, P_{N_2} : $P_{C_2H_2} = 1 : 2$) ацетилена в газовой смеси.

Заключение

Методом реактивного магнетронного распыления сформированы покрытия TiAlCN хорошего качества, представляющие собой сплошные пленки без разрывов, макропустот и включений. Определенные методом СЭМ толщины полученных покрытий TiAlCN составили 1,3–3,4 мкм. Выявлена различная концентрация углерода (7,3–30,3 ат. %) в зависимости от парциального давления ацетилена в процессе нанесения покрытий.

Установлено, что сформированные покрытия TiAlCN обладают однофазной структурой неупорядоченного твердого раствора (Ti, Al)(C, N) с ГЦК-решеткой на основе нитрида титана. Повышение концентрации углерода в покрытии с 7,3 до 30,3 ат. % приводит к раздвоению пиков дифракции, свидетельствующему о возможной сегрегации твердого раствора. Средний размер кристаллитов (Ti, Al)(C, N) составил от (10±5) до (60±5) нм.

По результатам наноиндентирования установлено, что концентрация углерода в покрытиях TiAlCN существенно влияет на изменение их механических свойств. Малая концентрация углерода ($P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 2:1$) обеспечивает получение покрытий TiAlCN с достаточно высокими твердостью (более 25 ГПа) и ударной вязкостью. Повышенная концентрация углерода ($P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 1:2$) позволяет получать покрытия TiAlCN с большей твердостью (свыше 32 ГПа), несколько жертвуя при этом ударной вязкостью. Обнаружено, что режим нанесения покрытий TiAlCN с одинаковыми парциальными давлениями азота и ацетилена ($P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 1:1$) является самым невыгодным и по твердости формируемых покрытий, и по их ударной вязкости. Для покрытий TiAlCN, сформированных в режиме 1, отношение H/E^* составило величину $H/E^* = 0,06$, для покрытий TiAlCN, сформированных в режиме 2, – величину $H/E^* = 0,103$, а для покрытий TiAlCN, осажденных в режиме 3, – величину $H/E^* = 0,096$. Следовательно, наибольшей ударной вязкостью разрушения обладает покрытие TiAlCN, сформированных в режиме с соотношением парциальных давлений азота и ацетилена $P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 2:1$. Наименьшую ударную вязкость разрушения имеет покрытие TiAlCN, полученное в режиме с соотношением парциальных давлений азота и ацетилена $P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 1:1$.

Минимальный коэффициент трения (0,30–0,32) продемонстрировали покрытия TiAlCN, нанесенные в режимах с соотношениями парциальных давлений азота и ацетилена P_{N_2} : $P_{C_2H_2} = 1 : 2$ (режим 2) и P_{N_2} : $P_{C_2H_2} = 1 : 2$ (режим 3).

Таким образом, формирование покрытий TiAlCN ГЦК-структуры типа NaCl однофазного твердого раствора (Ti, Al)(C, N), обладающей равноосной глобулярной морфологией с подавлением столбцов роста, позволяет получить оптимальные трибомеханические свойства (H = 25-32 ГПа, $H/E^* \ge 0,1$) при минимальном коэффициенте трения (0,30–0,32), что достигается нанесением в режимах с избытком ($P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 2:1$) или недостатком ($P_{N_2}: P_{C_2H_2} = 1:2$) ацетилена в газовой смеси.

Библиографические ссылки

1. Константинов СВ, Комаров ФФ, Чижов ИВ, Зайков ВА. Структурно-фазовые состояния и микромеханические свойства наноструктурированных покрытий TiAlCuN. Доклады Национальной академии наук Беларуси. 2023;67(2):101–110. DOI: 10.29235/1561-8323-2023-67-2-101-110.

 Комаров ФФ, Константинов СВ, Стрельницкий ВЕ. Радиационная стойкость наноструктурированных покрытий TiN, TiAlN, TiAlYN. Доклады Национальной академии наук Беларуси. 2014;58(6):22–27.

3. Musil J. Hard nanocomposite coatings: thermal stability, oxidation resistance and toughness. *Surface and Coatings Technology*. 2012;207:50–65. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.05.073.

4. Zeng Yuqiao, Qiu Yuedong, Mao Xiangyang, Tan Shuyong, Tan Zhen, Zhang Xuhai, et al. Superhard TiAlCN coatings prepared by radio frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2015;584:283–288. DOI: 10.1016/j.tsf.2015.02.068.

5. Lackner JM, Waldhauser W, Ebner R, Bakker RJ, Schöberl T, Major B. Room temperature pulsed laser deposited (Ti, Al) $C_x N_{1-x}$ coatings – chemical, structural, mechanical and tribological properties. *Thin Solid Films*. 2004;468(1–2):125–133. DOI: 10.1016/j.tsf. 2004.05.089.

6. Jyothi J, Biswas A, Sarkar P, Soum-Glaude A, Nagaraja HS, Barshilia HC. Optical properties of TiAlC/TiAlCN/TiAlSiCN/ TiAlSiCO/TiAlSiO tandem absorber coatings by phase-modulated spectroscopic ellipsometry. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 2017;123(7):496. DOI: 10.1007/s00339-017-1103-2.

7. Rebouta L, Pitães A, Andritschky M, Capela P, Cerqueira MF, Matilainen A, et al. Optical characterization of TiAlN/TiAlON/SiO₂ absorber for solar selective applications. *Surface and Coatings Technology*. 2012;211:41–44. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.09.003.

8. Brogren M, Harding GL, Karmhag R, Ribbing CG, Niklasson GA, Stenmark L. Titanium – aluminium – nitride coatings for satellite temperature control. *Thin Solid Films*. 2000;370(1–2):268–277. DOI: 10.1016/S0040-6090(00)00914-7.

Konstantinov SV, Komarov FF. Effects of nitrogen selective sputtering and flaking of nanostructured coatings TiN, TiAlN, TiAlYN, TiCrN, (TiHfZrVNb)N under helium ion irradiation. *Acta Physica Polonica A*. 2019;136(2):303–309. DOI: 10.12693/APhysPolA.136.303.
Konstantinov SV, Wendler E, Komarov FF, Zaikov VA. Radiation tolerance of nanostructured TiAlN coatings under Ar⁺ ion

irradiation. Surface and Coatings Technology. 2020;386:125493. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125493. 11. Комаров ФФ, Константинов СВ, Зайков ВА, Пилько ВВ. Влияние протонного облучения на структурно-фазовое со-

11. Комаров ФФ, Константинов СБ, заиков БА, пилько ББ. Блияние прогонного облучения на структурно-фазовое состояние наноструктурированных покрытий TiZrSiN и их механические свойства. Инженерно-физический журнал. 2021;94(6): 1645–1654.

12. Константинов СВ, Комаров ФФ, Чижов ИВ, Жук Е, Зайков ВА. Воздействие высокотемпературного ионного облучения на наноструктурированные покрытия TiAlN. *Журнал Белорусского государственного университета.* Физика. 2022;3:39–47. DOI: 10.33581/2520-2243-2022-3-39-47.

13. Komarov FF, Konstantinov SV, Żuk J, Droździel A, Pyszniak K, Chizhov IV, et al. Structure and mechanical properties of TiAlN coatings under high-temperature Ar⁺ ion irradiation. *Acta Physica Polonica A*. 2022;142(6):690–696. DOI: 10.12693/aphyspola. 142.690.

14. Komarov FF, Konstantinov SV, Chizhov IV, Zaikov VA, Zubar TI, Trukhanov AV. Nanostructured TiAlCuN and TiAlCuCN coatings for spacecraft: effects of reactive magnetron deposition regimes and compositions. *RSC Advances*. 2023;13(27):18898–18907. DOI: 10.1039/D3RA02301J.

15. Константинов СВ, Комаров ФФ, Чижов ИВ, Зайков ВА. Влияние добавки кремния на элементный состав и структуру покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN. В: Дудчик ЮИ, Цикман ИМ, Кольчевская ИН, редакторы. Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния. Материалы VII Международной научно-практической конференции, посвященной 120-летию со дня рождения академика Антона Никифоровича Севченко; 18–19 мая 2023 г.; Минск, Беларусь. 2-е издание. Минск: [б. и.]; 2023. с. 328–330.

16. Oliver WC, Pharr GM. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*. 2004;19(1):3–20. DOI: 10.1557/jmr.2004.19.1.3.

17. Leyland A, Matthews A. Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2004;177–178:317–324. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2003.09.011.

18. Martínez-Martínez D, López-Cartes C, Fernández A, Sánchez-López JC. Influence of the microstructure on the mechanical and tribological behavior of TiC/a-C nanocomposite coatings. *Thin Solid Films*. 2009;517(5):1662–1671. DOI: 10.1016/j.tsf.2008.09.091.

References

1. Konstantinov SV, Komarov FF, Chizhov IV, Zaikov VA. Structural-phase states and micromechanical properties of nanostructured TiAlCuN coatings. *Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*. 2023;67(2):101–110. Russian. DOI: 10.29235/1561-8323-2023-67-2-101-110.

2. Komarov FF, Konstantinov SV, Strel'nitskij VE. Radiation resistance of nanostructured TiN, TiAIN, TiAIN coatings. *Doklady* of the National Academy of Sciences of Belarus. 2014;58(6):22–27. Russian.

3. Musil J. Hard nanocomposite coatings: thermal stability, oxidation resistance and toughness. *Surface and Coatings Technology*. 2012;207:50–65. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.05.073.

4. Zeng Yuqiao, Qiu Yuedong, Mao Xiangyang, Tan Shuyong, Tan Zhen, Zhang Xuhai, et al. Superhard TiAlCN coatings prepared by radio frequency magnetron sputtering. *Thin Solid Films*. 2015;584:283–288. DOI: 10.1016/j.tsf.2015.02.068.

5. Lackner JM, Waldhauser W, Ebner R, Bakker RJ, Schöberl T, Major B. Room temperature pulsed laser deposited (Ti, Al) $C_x N_{1-x}$ coatings – chemical, structural, mechanical and tribological properties. *Thin Solid Films*. 2004;468(1–2):125–133. DOI: 10.1016/j.tsf. 2004.05.089.

6. Jyothi J, Biswas A, Sarkar P, Soum-Glaude A, Nagaraja HS, Barshilia HC. Optical properties of TiAlC/TiAlCN/TiAlSiCN/ TiAlSiCO/TiAlSiO tandem absorber coatings by phase-modulated spectroscopic ellipsometry. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 2017;123(7):496. DOI: 10.1007/s00339-017-1103-2.

7. Rebouta L, Pitães A, Andritschky M, Capela P, Cerqueira MF, Matilainen A, et al. Optical characterization of TiAlN/TiAlON/SiO₂ absorber for solar selective applications. *Surface and Coatings Technology*. 2012;211:41–44. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.09.003.

8. Brogren M, Harding GL, Karmhag R, Ribbing CG, Niklasson GA, Stenmark L. Titanium – aluminium – nitride coatings for satellite temperature control. *Thin Solid Films*. 2000;370(1–2):268–277. DOI: 10.1016/S0040-6090(00)00914-7.

9. Konstantinov SV, Komarov FF. Effects of nitrogen selective sputtering and flaking of nanostructured coatings TiN, TiAlN, TiAlYN, TiCrN, (TiHfZrVNb)N under helium ion irradiation. *Acta Physica Polonica A*. 2019;136(2):303–309. DOI: 10.12693/APhysPolA.136.303.

10. Konstantinov SV, Wendler E, Komarov FF, Zaikov VA. Radiation tolerance of nanostructured TiAlN coatings under Ar⁺ ion irradiation. *Surface and Coatings Technology*. 2020;386:125493. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125493.

11. Komarov FF, Konstantinov SV, Zaikov VA, Pil'ko VV. [Effects of proton irradiation on the structural-phase state of nanostructured TiZrSiN coatings and their mechanical properties]. *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal*. 2021;94(6):1645–1654. Russian.

12. Konstantinov SV, Komarov FF, Chizhov IV, Żuk J, Zaikov VA. Influence of high-temperature ion irradiation on nanostructured TiAlN coatings. *Journal of the Belarusian State University. Physics.* 2022;3:39–47. Russian. DOI: 10.33581/2520-2243-2022-3-39-47.

13. Komarov FF, Konstantinov SV, Żuk J, Droździel A, Pyszniak K, Chizhov IV, et al. Structure and mechanical properties of TiAlN coatings under high-temperature Ar⁺ ion irradiation. *Acta Physica Polonica A*. 2022;142(6):690–696. DOI: 10.12693/aphyspola. 142.690.

14. Komarov FF, Konstantinov SV, Chizhov IV, Zaikov VA, Zubar TI, Trukhanov AV. Nanostructured TiAlCuN and TiAlCuCN coatings for spacecraft: effects of reactive magnetron deposition regimes and compositions. *RSC Advances*. 2023;13(27):18898–18907. DOI: 10.1039/D3RA02301J.

15. Konstantinov SV, Komarov FF, Chizhov IV, Zaikov VA. [Effect of silicon addition on elemental composition and structure of TiAlSiN, TiAlSiCN coatings]. In: Dudchik YuI, Tsikman IM, Kol'chevskaya IN, editors. *Prikladnye problemy optiki, informatiki, radiofiziki i fiziki kondensirovannogo sostoyaniya. Materialy VII Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii, posvyashchennoi 120-letiyu so dnya rozhdeniya akademika Antona Nikiforovicha Sevchenko; 18–19 maya 2023 g.; Minsk, Belarus*' [Applied problems of optics, informatics, radiophysics and condensed matter physics. Proceedings of the 7th International scientific and practical conference dedicated to the 120th anniversary of the birth of academician Anton Nikiforovich Sevchenko; 2023 May 18–19; Minsk, Belarus]. 2nd edition. Minsk: [s. n.]; 2023. p. 328–330. Russian.

16. Oliver WC, Pharr GM. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*. 2004;19(1):3–20. DOI: 10.1557/jmr.2004.19.1.3.

17. Leyland A, Matthews A. Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2004;177–178:317–324. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2003.09.011.

18. Martínez-Martínez D, López-Cartes C, Fernández A, Sánchez-López JC. Influence of the microstructure on the mechanical and tribological behavior of TiC/a-C nanocomposite coatings. *Thin Solid Films*. 2009;517(5):1662–1671. DOI: 10.1016/j.tsf.2008.09.091.

Получена 27.07.2023 / исправлена 11.08.2023 / принята 14.08.2023. Received 27.07.2023 / revised 11.08.2023 / accepted 14.08.2023.