



УДК 621.45.038.7

<https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-63-74>

Научная статья

Research article



Влияние никеля на состав, структуру и свойства покрытий Ti–Cr–N

А. В. Черногор, И. В. Блинков[✉], Д. С. Белов,
В. С. Сергевнин, А. П. Демиров

Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»
Россия, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4

✉ biv@misis.ru

Аннотация. Исследовано влияние никеля на структуру и свойства ионно-плазменных покрытий Ti–Cr–N, полученных методом arc-PVD. При содержании никеля до 11,9 ат. % покрытие состоит из Cr₂N, Ti_{1–x}Cr_xN и металлического Ni. При дальнейшем увеличении концентрации Ni в покрытии образуется интерметаллид Ni₃Ti. Методом просвечивающей электронной микроскопии изучена структура покрытий. Для покрытий системы Ti–Cr–N характерно столбчатое строение структуры, в столбцах которой, вследствие полной растворимости TiN и Cr₂N и планетарного вращения подложек, приводящего к послойной укладке компонентов испаряемых катодов, образуются субслои Ti_{1–x}Cr_xN и Ti_{1–y}Cr_yN ($x > y$) толщиной несколько нанометров с переменной концентрацией титана и хрома и субслои Cr₂N порядка 25 нм. Данная структура сохраняется и для покрытий системы Ti–Cr–N–Ni с малой концентрацией никеля (порядка десятых долей ат. %). Однако при этом наблюдаются измельчение размера столбцов и рост двуслоных сжимающих напряжений с 6,7 до 9,7 ГПа, что приводит к повышению твердости от 30 до 42 ГПа. Для покрытий с высоким содержанием никеля характерна многослойная архитектура с равноосной поликристаллической структурой нанозерен в слоях. По мере увеличения концентрации Ni твердость покрытия снижается до 16,7 ГПа, что связано с возрастанием доли относительно мягкого никеля в покрытии и уменьшением величины макронапряжений до –0,6 ГПа. При этом интенсивность изнашивания увеличивается с $3 \cdot 10^{-15}$ до $5 \cdot 10^{-15}$ м³/(Н·м). Исследуемые покрытия систем Ti–Cr–N и Ti–Cr–N–Ni обладают стойкостью к адгезионному и когезионному разрушению. С ростом содержания никеля при измерительном царапании разрушение покрытий происходит исключительно вследствие пластического деформирования.

Ключевые слова: керамические покрытия, керамикометаллические покрытия, износостойкость, трибология, нитриды, твердость

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00555, <https://rscf.ru/project/19-19-00555/>

Авторы выражают благодарности доктору технических наук Ф.В. Кирюханцеву-Корнееву (НИТУ МИСИС) за помощь в проведении исследований по жаростойкости покрытий.

Для цитирования: Черногор А.В., Блинков И.В., Белов Д.С., Сергевнин В.С., Демиров А.П. Влияние никеля на состав, структуру и свойства покрытий Ti–Cr–N. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2023;17(1):63–74. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-63-74>

The influence of Ni on the composition, structure and properties of Ti–Cr–N coatings

A. V. Chernogor, I. V. Blinkov[✉], D. S. Belov,
V. S. Sergevnin, A. P. Demirov

National University of Science and Technology “MISIS”,
4 Leninskiy Prosp., Moscow 119049, Russian Federation

✉ biv@mis.ru

Abstract. The influence of nickel on the structure and properties of Ti–Cr–N ion-plasma coatings obtained by arc-PVD method has been studied. With a nickel content of up to 11.9 at. %, the coating consists of Cr_2N , $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$, and metallic Ni. Upon further increase in Ni concentration in the coating, intermetallic compound Ni_3Ti is formed. The structure of the coatings was studied using the transmission electron microscopy. The coatings of Ti–Cr–N system are characterized by a columnar structure, in the columns of which $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ and $\text{Ti}_{1-y}\text{Cr}_y\text{N}$ ($x > y$) sublayers, being several nanometers thick and containing variable concentration of titanium and chromium, as well as Cr_2N sublayers of about 25 nm are formed due to the complete solubility of TiN and Cr_2N and the planetary rotation of the substrates, resulting in layer-by-layer stacking of the components of the evaporated cathodes. This structure remains intact in coatings of Ti–Cr–N–Ni system with a low nickel concentration (on the order of tenths of at. %). However, upon that, the column size refinement and an increase in biaxial compressive stresses from 6.7 to 9.7 GPa are observed, which results in an increase in hardness from 30 to 42 GPa. The coatings with a high nickel content are characterized by a multilayer architecture with an equiaxed polycrystalline structure of nanograins in layers. As Ni concentration increases, the hardness of the coating decreases to 16.7 GPa, which is associated with an increase in the fraction of relatively soft nickel in the coating and a decrease in macrostresses to -0.6 GPa. Upon that, the wear intensity increases from $3 \cdot 10^{-15}$ to $5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$. The studied coatings of Ti–Cr–N and Ti–Cr–N–Ni systems are resistant to adhesive and cohesive destruction. With an increase in the nickel content upon measuring scratching, the destruction of the coatings occurs exclusively due to the plastic deformation.

Keywords: ceramic coatings, ceramic and metal coatings, wear resistance, tribology, nitrides, hardness

Acknowledgements: the study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 19-19-00555, <https://rscf.ru/project/19-19-00555/>

The authors express their gratitude to the Doctor of engineering sciences F. V. Kiryukhantsev-Korneev for his help in conducting research on the heat resistance of coatings.

For citation: Chernogor A.V., Blinkov I.V., Belov D.S., Sergevnnin V.S., Demirov A.P. The influence of Ni on the composition, structure and properties of Ti–Cr–N coatings. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*. 2023;17(1):63–74. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2023-1-63-74>

Введение

В настоящее время исследования упрочняющих и адаптируемых к условиям трения покрытий направлены на разработку их на основе многофазных систем, в которых присутствие различных элементов и фаз существенно изменяет свойства по отношению к двухкомпонентным покрытиям [1–5]. Системы на основе нитридов переходных металлов характеризуются повышенными механическими свойствами. Так, трехкомпонентные системы Ti–Cr–N, Cr–Mo–N и Ti–Mo–N значительно превосходят по твердости, трибологическим свойствам и жаростойкости двухкомпонентные системы Me–N [3; 5–9]. Интерес представляют покрытия на основе Ti–Cr–N–Ni, в которых нитридные фазы на основе хрома и титана обеспечивают сочетание жаростойкости [10] и высокой твердости [5; 7]. Введение в нитридные покрытия металлов с низким сродством к азоту и ограниченной растворимостью в них, например никеля, способствует, благодаря измельчению нитридной фазы и формированию дисперсно-упрочненной структуры с пластичным каркасом никеля, созданию материала с высокой вязкостью, сочетающейся с твердостью [11]. Повышенные эксплуатационные свойства данных покрытий будут во многом определяться возможностью управлять составом и структурой осаждаемого материала.

Анализ литературных данных свидетельствует об отсутствии исследований в этой области для

покрытий систем Ti–Cr–N–Ni. Исходя из этого была поставлена цель изучить влияние никеля на процессы структурообразования, фазообразования и свойства данных покрытий.

Методика исследований

Покрытия наносились на подложки из сплавов ВК6 методом arc-PVD с использованием трехкатодной вакуумно-дуговой ионно-плазменной установки, оборудованной двумя магнитными сепараторами капельной фракции. Планетарное вращение подложкодержателей обеспечивает образование покрытия с двухуровневой структурой, включающей слои, получаемые при вращении подложкодержателей вокруг оси столика, и субслои толщиной в несколько нанометров с выраженной границей раздела, которые формируются за счет вращения подложкодержателей вокруг своей оси [12]. Сила тока дуги, испаряющей катоды, определялась исходя из ее величины, обеспечивающей стабильное горение дуги и отсутствие в формируемом плазменном потоке заметного количества капельной фазы. Сила тока при испарении катодов из TiNi, Cr и Ti составляла соответственно 120, 120 и 130 А. Все покрытия наносились в течение 90 мин при отрицательном потенциале смещения $U_b = 120$ В, подаваемом на подложку, и парциальном давлении азота и аргона 0,8 и 0,6 Па соответственно.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на установке «D8 Discover» (Bruker AXS, Германия) в медном излучении. Съемка осуществлялась методом скользящего пучка при угле $2\theta = 3^\circ$ и шаге $0,01^\circ$. Макронапряженное состояние покрытий было изучено по методу $\sin^2\psi$. Энергия связи и состав покрытий исследовались методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на установке «VersaProbeII» (ULVAC-PHI Inc., США). Возбуждение фотоэмиссии выполнялось в монохромном излучении AlK_α мощностью 25 Вт и диаметром пучка 100 мкм. Спектры снимали при энергии пропускания анализатора 11,75 эВ и плотности сбора данных 0,1 эВ/шаг. Дополнительно были изучены концентрационные профили покрытий, полученные последовательным ионным (Ar) травлением со скоростью 9,4 нм/мин при энергии ионов 2 кэВ и растре 2×2 мм.

Элементный состав, морфологию поверхности покрытий до и после окисления, а также дорожку износа после трибологических исследований исследовали на растровом электроном микроскопе JSM-7600F с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии JED-2300F (JEOL, Япония). Жаростойкость покрытий оценивали по глубине проникновения кислорода в образцы твердых сплавов с покрытием. Концентрационные профили элементов по толщине образцов после окислительного отжига определяли методом высокочастотной оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ВЧОЭСТР/GDOES). Исследования проводили на приборе «Profilер 2» (Horiba Jobin Yvon, Франция). Разрешение по концентрации химических элементов, содержащихся в покрытии, составляло 0,01 ат. %.

Структуру покрытий изучали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM 2100 высокого разрешения (JEOL, Япония). В качестве проб использовались тонкие ламели покрытия, полученные ионным травлением. Измерение механических свойств (твердость, модуль Юнга, доля работы упругой и пластической деформации) при индентировании прово-

дили на установке «CSM Micro-Hardner Tester» (CSM Instruments SA, Швейцария). Измерительное царапание образцов с покрытиями осуществляли на скретч-тестере «Revetest» в соответствии с «Методикой выполнения измерений адгезионной и когезионной прочности на скретч-тестере «Revetest» фирмы CSM (Швейцария) МВИ АКП/09» (ФР.1.28.2010.07503). Коэффициент трения и износ измеряли на установке «Tribometer T50» (Nanovea, США) по методу *pin-on-disk* с контртелом из Al_2O_3 , нагрузкой 5 Н, скоростью 0,1 м/с, радиусом дорожки 6 мм. Профиль дорожки трения определялся с использованием оптического профилометра WYKO NT1100 (Veeco, США).

Результаты и их обсуждение

Элементный состав полученных покрытий представлен в таблице. Изменение состава достигалось путем различного расположения используемых катодов (TiNi, Cr и Ti) в соответствующих испарительных узлах установки с учетом того, что в них, при наличии магнитных сепараторов, теряется до 80 % испарившегося материала [12].

В работе было принято обозначение получаемых покрытий как $Ti_xCr_{1-x}N_y-zNi$, где x – относительная концентрация хрома, полученная из отношения концентрации хрома к сумме концентраций хрома и титана, отн. ед.; y – относительная концентрация азота, полученная из отношения концентрации азота к сумме концентраций хрома и титана, отн. ед.; z – абсолютная концентрация никеля, ат. %.

Методом РФА для покрытий систем Ti–Cr–N–Ni с концентрацией никеля вплоть до 11,3 ат. % не обнаружено фаз, содержащих никель. При этом, согласно РФЭС, энергия связи фотоэлектронов никеля в этих покрытиях составляет порядка 852,4 эВ, что свидетельствует о наличии только металлической фазы Ni [13]. Это связано с тем, что никель характеризуется слабым термодинамическим сродством к азоту и не образует нитридной фазы в отличие от других

Элементный и фазовый состав покрытий
The elemental and phase composition of the coatings

Покрытие	Элементный состав, ат. %				Фазовый состав
	Ti	Cr	Ni	N	
$Ti_{0,43}Cr_{0,57}N_{0,89}$	22,9	30,1	–	47	$Ti_xCr_{1-x}N$
$Ti_{0,34}Cr_{0,66}N_{0,75}-0,1Ni$	19,4	37,5	0,1	43	$Ti_xCr_{1-x}N$
$Ti_{0,15}Cr_{0,85}N_{0,51}-8,7Ni$	9,2	51,1	8,7	31	Ni, $Ti_xCr_{1-x}N$, Cr_2N
$Ti_{0,26}Cr_{0,74}N_{0,83}-10,9Ni$	12,4	36,3	10,3	41	$Ti_xCr_{1-x}N$, Ni
$Ti_{0,25}Cr_{0,75}N_{0,76}-11,3Ni$	12,5	37,2	11,3	39	$Ti_xCr_{1-x}N$, Ni
$Ti_{0,72}Cr_{0,28}N_{1,84}-13,8Ni$	21,7	8,6	13,7	56	Ni, Ni_3Ti , $Ti_xCr_{1-x}N$
$Ti_{0,94}Cr_{0,06}N_{0,70}-36,8Ni$	33,4	1,9	36,7	28	Ni, Ni_3Ti , $Ti_xCr_{1-x}N$

элементов покрытия [14–17]. С учетом низкой растворимости никеля в нитридах, а также отсутствия линий его дифракции на дифрактограммах, можно предположить, что никель находится в покрытии в рентгеноаморфном состоянии, что соответствует результатам, представленным в работе [11].

РФЭ-спектры, полученные с использованием метода послойного травления, свидетельствуют об образовании твердого раствора сложного нитрида для покрытия Ti–Cr–N (рис. 1). Энергии связи $N1s$ и $Ti2p_{3/2}$ лежат в области значений, характерных для нитрида титана (396,6 и 455,5 эВ соответственно [18]). Энергия связи $Cr2p_{3/2}$ по мере увеличение концентрации Ti уменьшается с 575,5 до 574,5 эВ (энергия связи $Cr2p_{3/2}$ для соединения CrN составляет 575,8 эВ, Cr_2N – 576,1 эВ, для металлического Cr – 574,0 эВ [19]). Изменение энергии связи фотоэлектронов хрома в зависимости от его концентрации

и концентрации титана в твердом растворе вызвано повышением доли металлической связи в сложном нитриде (Cr,Ti)N [20]. Его образование возможно в результате близких кристаллографических параметров нитридов титана и хрома и их высокой взаимной растворимости [21; 22].

Для покрытий Ti–Cr–N–Ni с концентрацией не более 11,3 ат. % Ni энергии связи $Cr2p_{3/2}$ и $Ti2p_{3/2}$ в слоях, обогащенных хромом (линия 1 на рис. 2), составляют 574,4 и 455,5 эВ. Поскольку на дифрактограммах покрытий данных составов дифракционные линии Cr_2N и металлического Cr не выявлены, то сдвиг спектра $Cr2p_{3/2}$ в сторону меньшей энергии обусловлен аналогичным для покрытий системы Ti–Cr–N явлением – образованием сложного нитрида. При этом, согласно РФЭ-спектрам азота, энергия связи $N1s$ (397,2 эВ) больше, чем в нитридах стехиометрического состава TiN и CrN (396,6 эВ [19]),

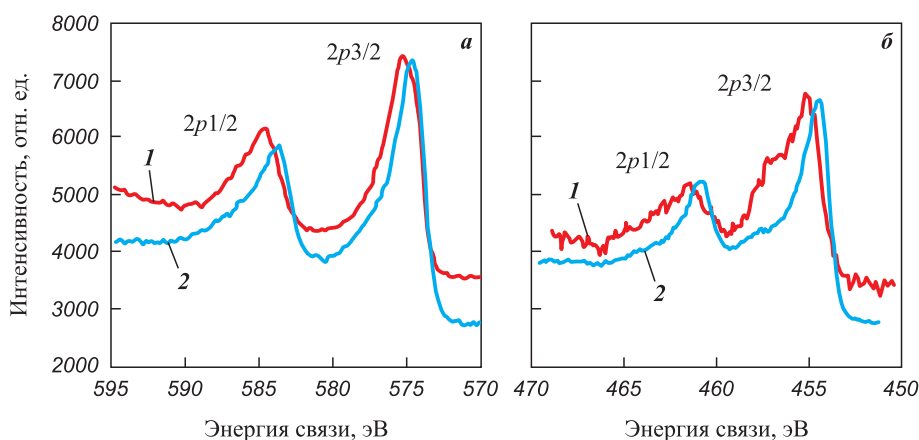


Рис. 1. РФЭ-спектры $Cr2p$ (а) и $Ti2p$ (б) в покрытии $Ti_{0.43}Cr_{0.57}N_{0.89}$ в областях с концентрациями Cr и Ti соответственно 44 и 8 ат. % (1) и 22 и 26 ат. % (2)

Fig. 1. XPS spectra of $Cr2p$ (a) and $Ti2p$ (b) in $Ti_{0.43}Cr_{0.57}N_{0.89}$ coating in the areas with Cr and Ti concentrations of 44 and 8 at. % (1), and 22 and 26 at. % (2), correspondingly

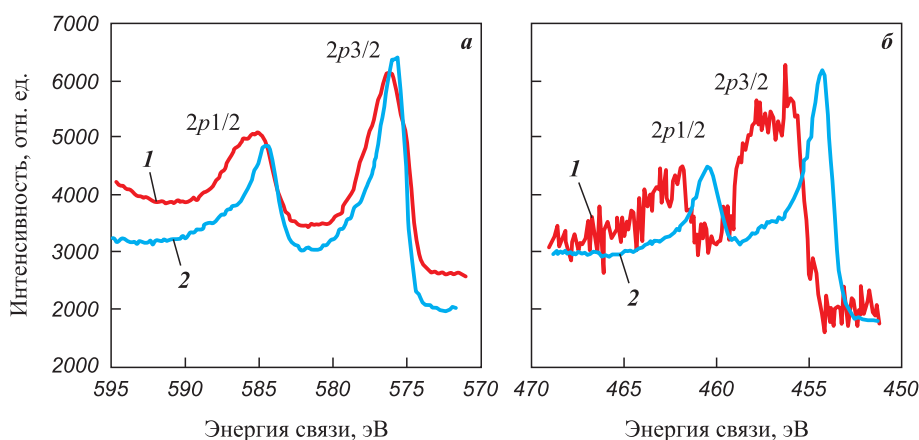


Рис. 2. РФЭ-спектры $Cr2p$ (а) и $Ti2p$ (б) в покрытиях $Ti_{0.34}Cr_{0.66}N_{0.75-0.1}Ni$ в областях с концентрациями Cr и Ti соответственно 47 и 8 ат. % (1) и 25 и 24 ат. % (2)

Fig. 2. XPS spectra of $Cr2p$ (a) and $Ti2p$ (b) in $Ti_{0.34}Cr_{0.66}N_{0.75-0.1}Ni$ coatings in the areas with Cr) and Ti concentrations of 47 and 8 at. % (1), and 25 and 24 at. % (2), correspondingly

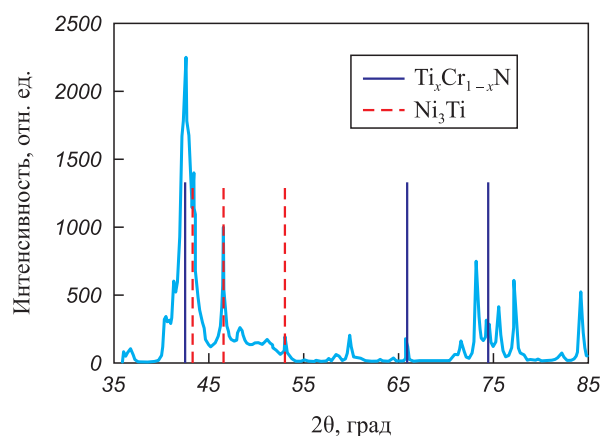


Рис. 3. Дифрактограмма покрытий $\text{Ti}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{N}_{1.84}-13.8\text{Ni}$

Fig. 3. The diffraction pattern of $\text{Ti}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{N}_{1.84}-13.8\text{Ni}$ coatings

что свидетельствует о нестехиометричности нитридов Ti и Cr и подтверждается соотношением $\text{N}/(\text{Ti} + \text{Cr})$, лежащим в интервале от 0,75 до 0,83.

При увеличении концентрации никеля выше 13 ат. % в покрытия наряду с твердым раствором $\text{Ti}_x\text{Cr}_{1-x}\text{N}$ и металлическим никелем происходит фор-

мирование интерметаллида Ti_3Ni , как это видно на дифрактограмме для покрытий $\text{Ti}_{0.72}\text{Cr}_{0.28}\text{N}_{1.84}-13.8\text{Ni}$ (рис. 3).

Повышение концентрации никеля в покрытиях Ti–Cr–N–Ni сопровождается изменением их морфологии (рис. 4). Покрытия с концентрацией никеля менее 13,8 ат. % характеризуются плотной ячеистой поверхностью, формирование которой происходит в результате реплики поверхности подложки покрытием. При повышенных концентрациях Ni покрытия разрыхляются и становятся более шероховатыми вследствие образования большого количества капельной фазы, плохо смачивающей нитриды [11].

Согласно данным ПЭМ (рис. 5), никель также влияет на структуру покрытий. Так, для систем Ti–Cr–N покрытия имеют столбчатое строение с размером столбцов порядка 400–500 нм (рис. 5, а). Введение никеля в эту систему в концентрациях до 3 ат. % приводит к измельчению структуры, которая по-прежнему характеризуется выраженными столбцами, вытянутыми в направлении роста покрытия, размером порядка 220–300 нм (рис. 5, б). При этом на изображениях ПЭМ для этих образцов отчетливо

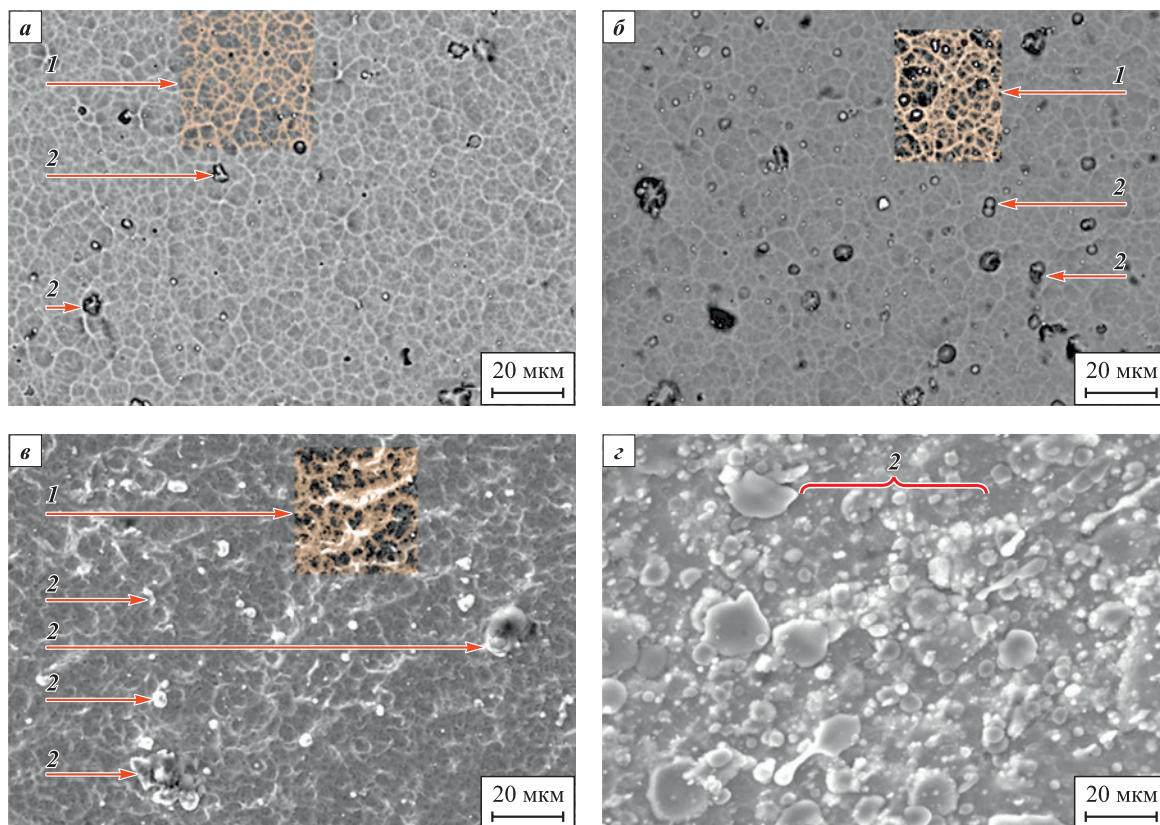


Рис. 4. Морфология покрытий систем Ti–Cr–N и Ti–Cr–N–Ni

$a - \text{Ti}_{0.43}\text{Cr}_{0.57}\text{N}_{0.89}$, $б - \text{Ti}_{0.34}\text{Cr}_{0.66}\text{N}_{0.75}-0.1\text{Ni}$, $в - \text{Ti}_{0.15}\text{Cr}_{0.85}\text{N}_{0.51}-8.7\text{Ni}$, $г - \text{Ti}_{0.94}\text{Cr}_{0.06}\text{N}_{0.70}-36.8\text{Ni}$
1 – элементы ячеистой структуры поверхности, 2 – капельная фаза

Fig. 4. The morphology of coatings of Ti–Cr–N and Ti–Cr–N–Ni systems

$a - \text{Ti}_{0.43}\text{Cr}_{0.57}\text{N}_{0.89}$, $б - \text{Ti}_{0.34}\text{Cr}_{0.66}\text{N}_{0.75}-0.1\text{Ni}$, $в - \text{Ti}_{0.15}\text{Cr}_{0.85}\text{N}_{0.51}-8.7\text{Ni}$, $г - \text{Ti}_{0.94}\text{Cr}_{0.06}\text{N}_{0.70}-36.8\text{Ni}$
1 – the elements of the cellular structure of the surface, 2 – droplet phase

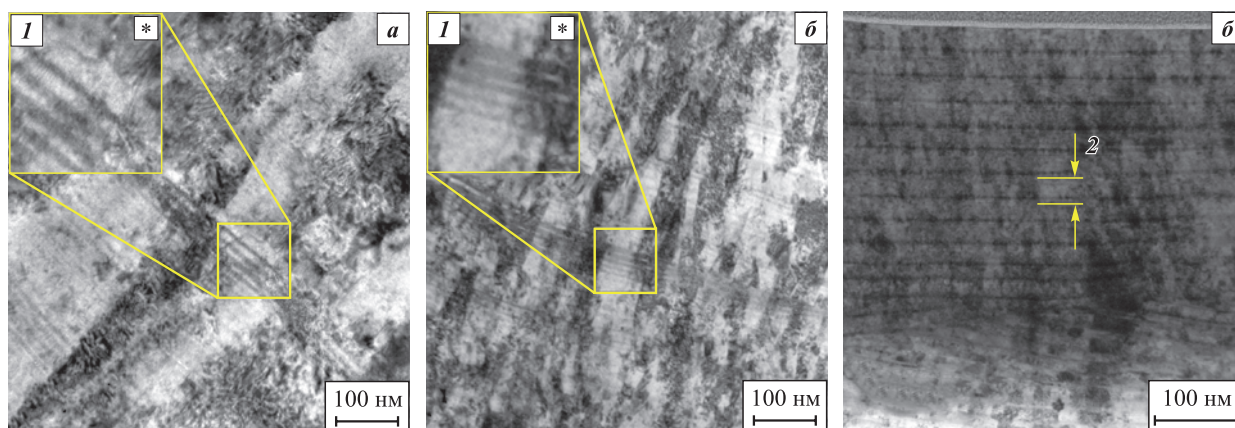


Рис. 5. ПЭМ-изображение поперечного сечения покрытий Ti–Cr–N–Ni, сформированных при $U_b = 120$ В

$a - \text{Ti}_{0,43}\text{Cr}_{0,57}\text{N}$, $б - \text{Ti}_{0,34}\text{Cr}_{0,66}\text{N}-0,1\text{Ni}$, $в - \text{Ti}_{0,26}\text{Cr}_{0,74}\text{N}-10,9\text{Ni}$
1 – субслой в объеме столбцов, 2 – период модуляции

Fig. 5. The TEM image of the cross section of Ti–Cr–N–Ni coatings formed at $U_b = 120$ V

$a - \text{Ti}_{0,43}\text{Cr}_{0,57}\text{N}$, $б - \text{Ti}_{0,34}\text{Cr}_{0,66}\text{N}-0,1\text{Ni}$, $в - \text{Ti}_{0,26}\text{Cr}_{0,74}\text{N}-10,9\text{Ni}$
1 – sublayers in column volume, 2 – modulation period

видно, что столбцы состоят из субслоев толщиной от нескольких нанометров до 25 нм. Согласно моделированию массопереноса плазмы и роста покрытий данных систем [23], они появляются в результате планетарного вращения подложек относительно испаряемых катодов и состоят из твердых растворов переменной концентрации титана и хрома ($\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ и $\text{Ti}_{1-y}\text{Cr}_y\text{N}$ ($x > y$)) и Cr_2N . При последующем увеличении концентрации никеля вплоть до 12 ат. % покрытия уже характеризуются многослойной поликристаллической архитектурой с периодом модуляции 25 нм и средним размером зерна 18 нм (рис. 5, в). Эти результаты могут свидетельствовать о том, что вследствие низкой растворимости никеля в нитридах он препятствует их росту, измельчает структуру и изменяет архитектуру покрытий.

Особенностью покрытий $\text{Ti}_{0,43}\text{Cr}_{0,57}\text{N}_{0,89}$ и $\text{Ti}_{0,34}\text{Cr}_{0,66}\text{N}_{0,75}-0,1\text{Ni}$ являются высокие сжимающие макронапряжения, которые составляют 6,7 и 9,7 ГПа соответственно. Известно, что для нитридных покрытий, полученных методом ионно-плазменного вакуумно-дугового осаждения, сжимающие макронапряжения могут находиться в диапазоне от 4 до 12 ГПа. Формирование такой «высоконапряженной» структуры связано, в первую очередь, с ее дефектностью – при напылении покрытий поток высокоэнергетических частиц, бомбардирующих поверхность, способствует появлению большого числа точечных и линейных дефектов [24]. Введение никеля повышает величину макронапряжений из-за измельчения нитридных зерен с учетом того, что увеличение протяженности границы разделов приводит к росту количества зернограницных дефектов. Для покрытий с высоким содержанием никеля (>12 ат. %) происходит существенное снижение макронапряже-

ний ввиду эффекта их релаксации вследствие пластической деформации никеля в поле возникающих напряжений.

Термическая стабильность состава и структуры покрытий изучалась после их высокотемпературного отжига в вакууме при температурах 650 и 850 °С. Для образцов Ti–Cr–N и Ti–Cr–N–Ni с низким содержанием никеля по мере отжига характерно (рис. 6) расщепление дифракционных линий, соответствующих соединению TiCrN, на TiN и CrN. По всей вероятности, это происходит из-за растворения граничащих субслоев $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$ и $\text{Ti}_{1-y}\text{Cr}_y\text{N}$ ($x > y$) с разной концентрацией титана и хрома с образованием твердых растворов усредненного состава, обогащенных титаном и хромом, которые мы и наблюдаем на дифрактограммах. Эти выводы также подтверждаются изображениями ПЭМ (рис. 7), на которых видно увеличение среднего размера зерна после отжига.

При окислительном отжиге при $t = 800$ °С покрытий $\text{Ti}_{0,43}\text{Cr}_{0,57}\text{N}_{0,89}$ с концентрацией хрома 27 ат. % в них, согласно данным РФЭС, формируются фазы Cr_2O_3 и TiO_2 , концентрация кислорода в покрытии составляет $\sim 4\div 5$ ат. % при толщине окисленного слоя около 0,25 мкм (рис. 8). При этом покрытие сохраняет сплошность. При увеличении температуры окисления до 850 °С содержание кислорода в покрытии данного состава возрастает до ~ 19 ат. %. С учетом значительных различий молярных объемов оксида и нитрида титана поверхностный слой покрытия разрыхляется, его барьерные функции в отношении кислорода снижаются, глубина проникновения кислорода в покрытие достигает 0,8 мкм, о чем свидетельствуют данные ВЧОЭСТР (рис. 9). Анализ поверхности покрытий методом РЭМ (рис. 9) в этом случае показал разрушительное окисление образцов

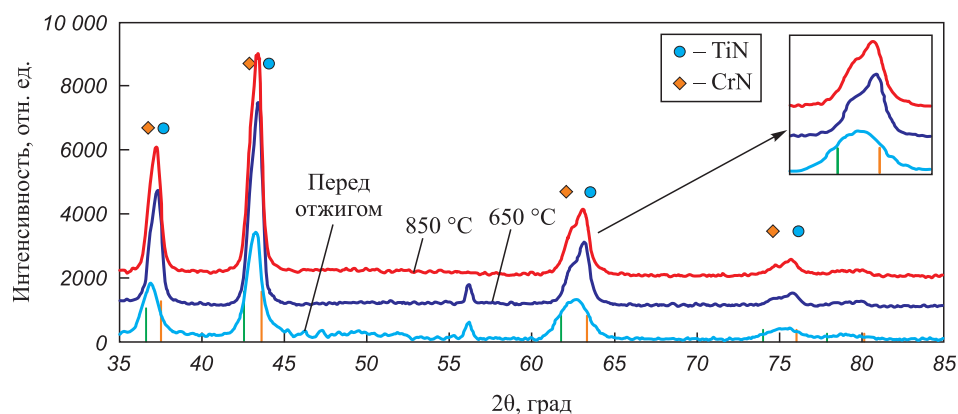


Рис. 6. Дифрактограммы покрытий Ti–Cr–N до и после отжига

Fig. 6. The diffraction patterns of Ti–Cr–N coatings prior to and after the annealing

данного состава, характеризующееся локальным вскрытием покрытия до подложки.

По мере роста концентрации хрома до 36 ат. % доля кислорода в покрытии после окислительного отжига при $t = 850\text{ °C}$ снижается до 14 ат. % с уменьшением глубины окисленного слоя до 0,4 мкм, но на

поверхности образцов по-прежнему наблюдаются участки локального вскрытия покрытия до подложки (рис. 10).

Методом микроиндентирования были получены данные о твердости исследованных покрытий (рис. 11), согласно которым наибольшей твер-

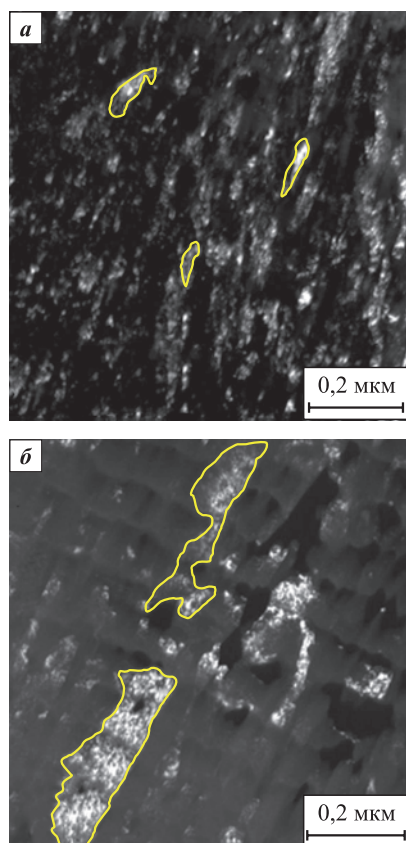


Рис. 7. ПЭМ-изображения структуры образцов Ti–Cr–N–Ni до (а) и после (б) отжига

Выделены вытянутые в направлении роста зерна покрытия

Fig. 7. The TEM images of the structure of Ti–Cr–N–Ni samples prior to (a) and after (б) the annealing

The coating grains elongated in the direction of growth are identified

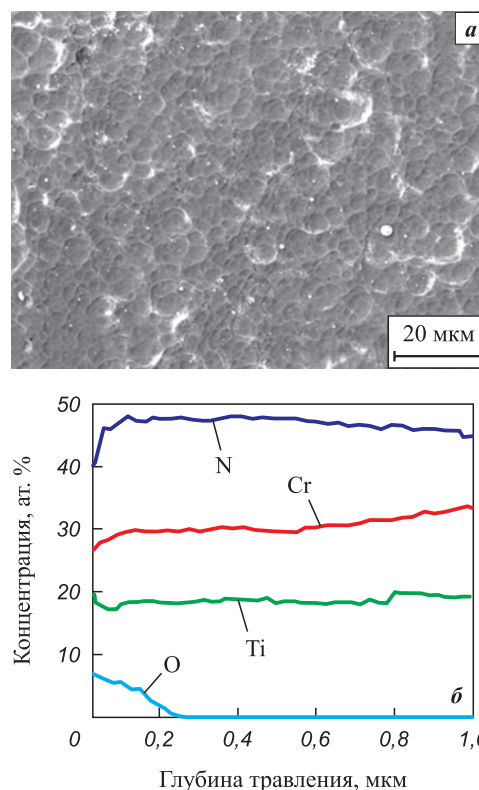


Рис. 8. Изображение поверхности (а) и концентрационный профиль распределения элементов (б) в покрытии $\text{Ti}_{0,43}\text{Cr}_{0,57}\text{N}_{0,89}\text{--}0,1\text{Ni}$ после окислительного отжига при $t = 800\text{ °C}$

Fig. 8. The image of the surface (a) and the concentration profile of the distribution of elements (б) in $\text{Ti}_{0,43}\text{Cr}_{0,57}\text{N}_{0,89}\text{--}0,1\text{Ni}$ coating after oxidative annealing at $t = 800\text{ °C}$

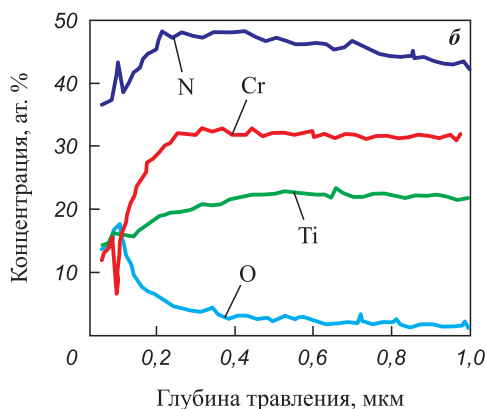
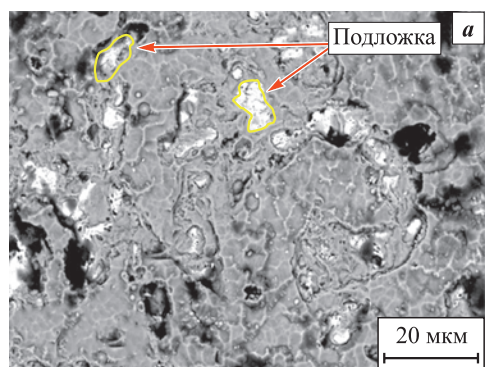


Рис. 9. Изображение поверхности (а) и концентрационный профиль распределения элементов (б) в покрытии $\text{Ti}_{0.43}\text{Cr}_{0.57}\text{N}_{0.89}-0.1\text{Ni}$ после окислительного отжига при $t = 850^\circ\text{C}$

Fig. 9. The image of the surface (а) and the concentration profile of the distribution of elements (б) in $\text{Ti}_{0.43}\text{Cr}_{0.57}\text{N}_{0.89}-0.1\text{Ni}$ coating after oxidative annealing at $t = 850^\circ\text{C}$

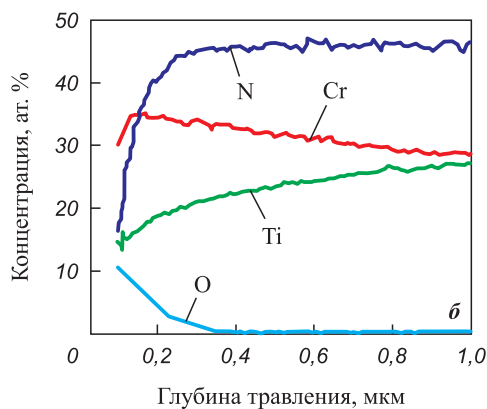
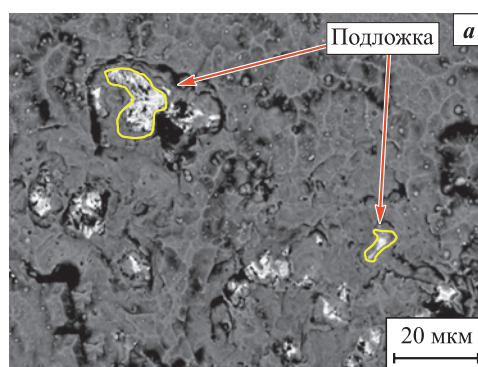


Рис. 10. Изображение поверхности (а) и концентрационный профиль распределения элементов (б) в покрытии $\text{Ti}_{0.34}\text{Cr}_{0.66}\text{N}_{0.75}-0.1\text{Ni}$ после окислительного отжига при $t = 850^\circ\text{C}$

Fig. 10. The image of the surface (а) and the concentration profile of the distribution of elements (б) in $\text{Ti}_{0.34}\text{Cr}_{0.66}\text{N}_{0.75}-0.1\text{Ni}$ coating after oxidative annealing at $t = 850^\circ\text{C}$

достью (порядка 42 ГПа) характеризуются покрытия $\text{Ti}_{0.34}\text{Cr}_{0.66}\text{N}_{0.75}-0.1\text{Ni}$, что можно объяснить большой величиной уровня сжимающих макронапряжений [25], которые составляют 9,7 ГПа. С увеличением концентрации никеля происходит снижение твердости покрытий до 16 ГПа (при содержании никеля 13,8 ат. %), что связано с увеличившейся концентрацией пластичной металлической фазы Ni в составе покрытия.

Результаты измерительного царапания (рис. 12 и 13) свидетельствуют о том, что у покрытий систем Ti–Cr–N и Ti–Cr–N–Ni (1 ат. % Ni) вплоть до нагрузок 75 Н в теле царапины не обнаруживаются сколы и трещины, износ покрытия заключается в частичном истирании выступающих неровностей покрытия и пластическом выдавливании материала из тела царапины. При достижении нагрузки 75 Н на дне царапины начинают формироваться трещины (Lc1), что сопровождается резким ростом амплитуды акустической эмиссии, а при нагрузке ~85–87 Н (Lc3) происходит локальное появление подложки. Такая высокая вязкость разрушения и сопротивле-

ние изнашиванию при измерительном царапании свидетельствуют о высокой когезионной прочности покрытий и их адгезионной прочности с подложкой,

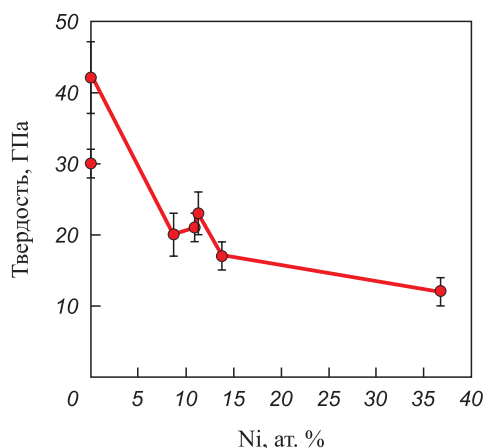


Рис. 11. Влияние концентрации никеля на твердость покрытий Ti–Cr–N–Ni

Fig. 11. The influence of nickel concentration on the hardness of Ti–Cr–N–Ni coatings

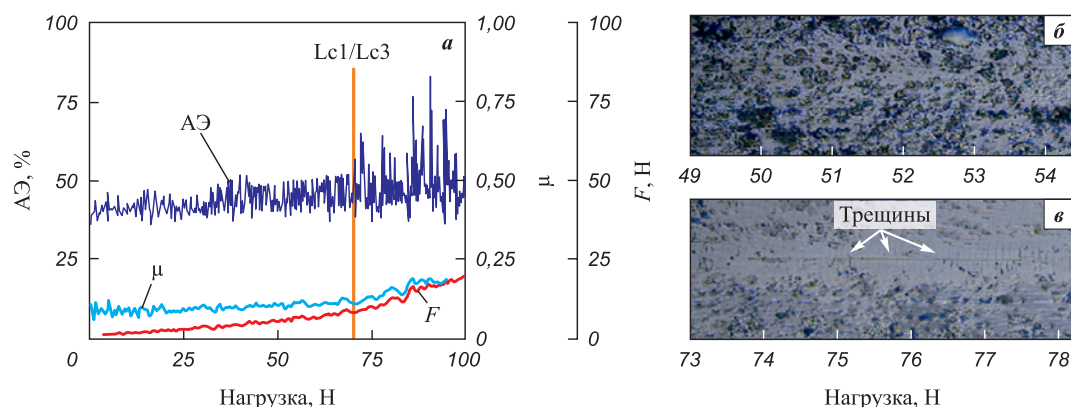


Рис. 12. Зависимость акустической эмиссии (АЭ), силы трения (F) и коэффициента трения (μ) от нагрузки при измерительном царапании (а) и изображения царапины (б, е) для покрытий $\text{Ti}_{0.43}\text{Cr}_{0.57}\text{N}_{0.89}$

Fig. 12. The dependence of acoustic emission (AE), friction force (F) and friction coefficient (μ) on the load upon measuring scratching (a) and scratch images (б, е) for $\text{Ti}_{0.43}\text{Cr}_{0.57}\text{N}_{0.89}$ coatings

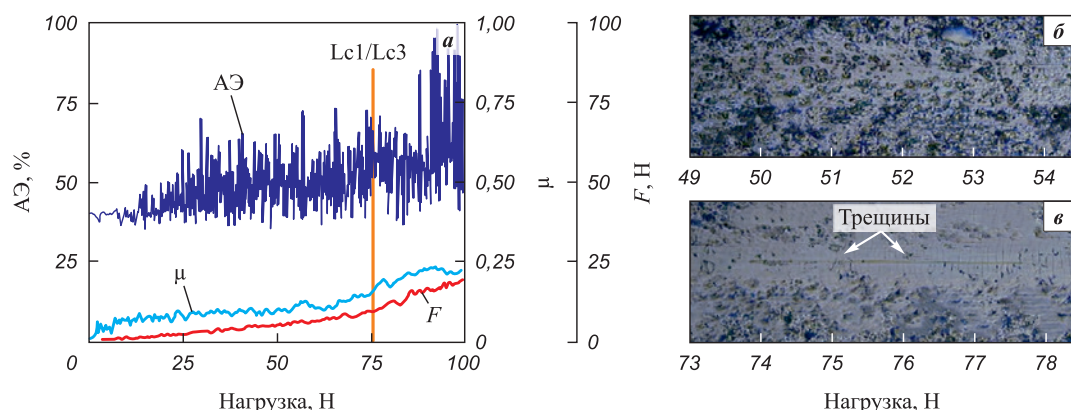


Рис. 13. Зависимость акустической эмиссии (АЭ), силы трения (F) и коэффициента трения (μ) от нагрузки при измерительном царапании (а) и изображения царапины (б, е) для покрытий $\text{Ti}_{0.34}\text{Cr}_{0.66}\text{N}_{0.75}-0.1\text{Ni}$

Fig. 13. The dependence of acoustic emission (AE), friction force (F) and friction coefficient (μ) on the load upon measuring scratching (a) and scratch images (б, е) for $\text{Ti}_{0.34}\text{Cr}_{0.66}\text{N}_{0.75}-0.1\text{Ni}$ coatings

что определяется высокими значениями сжимающих напряжений, реализующихся в покрытиях [26].

Увеличение пластичности материала покрытий Ti–Cr–N–Ni с ростом концентрации Ni приводит к существенному изменению характера его разрушения при царапании. Покрытие разрушается через пластическую деформацию во всем диапазоне прикладываемых нагрузок в отсутствие трещинообразования. Об этом свидетельствуют данные акустической эмиссии и визуальные наблюдения царапины (рис. 14). Разрушение покрытия происходит выдавливанием материала из тела царапины. При нагрузках на индентор более 90 Н покрытие сохраняет свою сплошность. Данный характер разрушения объясняется влиянием пластичной составляющей в его составе (Ni) на релаксацию напряжений, возникающих в покрытии при царапании.

При введении 0,1 ат. % никеля в покрытия Ti–Cr–N коэффициент трения возрастает с 0,6 до 0,7

(рис. 15). Снижение износостойкости покрытий не наблюдается, и интенсивность изнашивания составляет примерно $2,5 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$. Рост коэффициента трения связан с увеличением твердости покрытий (с 30 до 42 ГПа) и снижением вязкости их разрушения, о чем свидетельствует уменьшение доли пластической деформации (с 67 до 40 %), определенной при индентировании материала покрытий.

По мере увеличения концентрации никеля в покрытиях от 8,7 до 11,8 ат. % коэффициент изнашивания возрастает с $3 \cdot 10^{-15}$ до $4,8 \cdot 10^{-15} \text{ м}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$ соответственно. Это связано с относительно низкой твердостью покрытий.

Закключение

Полученные методом arc-PVD покрытия Ti–Cr–Ni–N состоят из нитридов Cr_2N , $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}_y$ и металлического Ni. Формирование интерметаллидов на

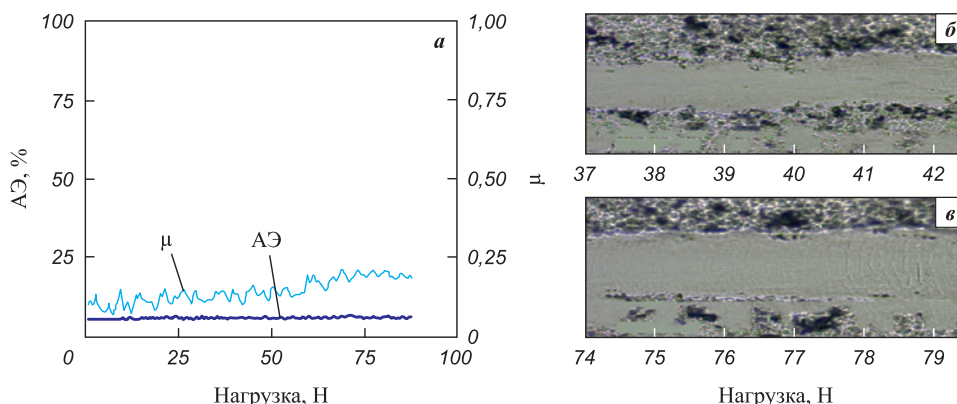


Рис. 14. Зависимость акустической эмиссии (АЭ) и коэффициента трения (μ) от нагрузки при измерительном царапании (а) и изображения царапины (б, в) для покрытий $\text{Ti}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{N}_{0.76-11.3}\text{Ni}$

Fig. 14. The dependence of acoustic emission (AE) and friction coefficient (μ) on the load upon measuring scratching (a) and scratch images (b, в) for $\text{Ti}_{0.25}\text{Cr}_{0.75}\text{N}_{0.76-11.3}\text{Ni}$ coatings

основе никеля наблюдается только при его концентрациях в покрытии выше 11 ат. %.

Планетарное вращение покрываемых образцов и взаимная растворимость нитридов хрома и титана приводят к формированию сложной архитектуры покрытий, состоящей, при содержании никеля в десятые доли ат. %, из столбчатых зерен $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}_y$, включающих субслои толщиной в несколько нанометров из твердого раствора Ti–Cr–N переменного состава и субслои из Cr_2N толщиной порядка 25 нм. С увеличением содержания никеля в структуре покрытий Ti–Cr–Ni–N образуется многослойная архитектура.

Введение никеля в покрытия Ti–Cr–N, приводящее к измельчению зеренной структуры нитридной фазы, сопровождается ростом сжимающих макронапряжений с 6,7 до 9,7 ГПа (при содержании никеля порядка десятых долей ат. %). При дальнейшем повышении его концентрации значения сжимающих макронапряжений снижаются до 0,6 ГПа. Причиной этого может являться их релаксация через процесс пластического деформирования металлического никеля в полях напряжений.

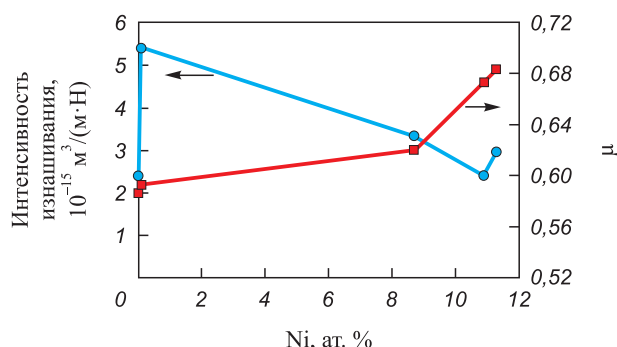


Рис. 15. Влияние концентрации никеля на трибологические свойства покрытий Ti–Cr–Ni–N

Fig. 15. The influence of nickel concentration on the tribological properties of the Ti–Cr–Ni–N coatings

Установлено, что покрытия на основе многокомпонентной системы Ti–Cr–Ni–N, в зависимости от содержания никеля, имеют следующие свойства: твердость 42–16 ГПа; вязкость разрушения, характеризующаяся относительной работой пластического деформирования, 50–65 %; интенсивность изнашивания – до $10^{-15} \text{ m}^3/(\text{m} \cdot \text{H})$; адгезионная прочность с подложкой (Lc3) – более 75–80 Н, жаростойкость – до 850 °С. Покрытия данного состава показали высокую эффективность для защиты от изнашивания в морской воде стального (20Х13) вкладыша в паре с углепластиком в подшипниках скольжения, используемых в узлах трения судовых механизмов [27].

Список литературы / References

1. Martin P. Handbook of deposition technologies for films and coatings: Science, applications and technology. 3rd ed. Amsterdam: William Andrew, 2009. 936 p.
2. Kanoun M.B., Goumri-Said, Jacuen M. Structure and mechanical stability of molybdenum nitrides: A first-principles study. *Physical Review B*. 2007;76(13):1–4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.134109>
3. Kazmanli M.K., Urgen M., Çakir A.F. Effect of nitrogen pressure, bias voltage and substrate temperature on the phase structure of Mo–N coatings produced by cathodic arc PVD. *Surface and Coatings Technology*. 2003;167(1): 77–82. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00866-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00866-6)
4. Gilewicz A., Warcholinski B., Murzynski D. The properties of molybdenum nitride coatings obtained by cathodic arc evaporation. *Surface and Coatings Technology*. 2013;236:149–158. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.09.005>
5. Kumar D.D., Kumar N., Kalaiselvam S. Micro-tribo-mechanical properties of nanocrystalline TiN thin films for small scale device applications. *Tribology International*. 2015; 88:25–30. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.02.031>
6. Vaz F., Ferreira J., Ribeiro E. Influence of nitrogen content on the structural, mechanical and electrical proper-

- ties of TiN thin films. *Surface and Coatings Technology*. 2005;191:317–323.
7. Akbarzadeh M., Shafyei A., Salimijazi H.R. Characterization of TiN, CrN and (Ti, Cr)N coatings deposited by cathodic ARC evaporation. *International Journal of Engineering*. 2014;27(7):1127–1132.
 8. Shan L., Wang Y., Li J.-L., Li H., Lu X., Chen J. Structure and mechanical properties of thick Cr/Cr₂N/CrN multilayer coating deposited by multi-arc ion plating. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2015;25(4):1135–1143. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63708-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63708-6)
 9. Song G.-H., Luo Z., Li F., Chen L., He C. Microstructure and indentation toughness of Cr/CrN multilayer coatings by arc ion plating. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2015;25(3):811–816. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)63667-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63667-6)
 10. Mayerhofer P.H., Willmann H., Mitterer C. Oxidation kinetics of sputtered Cr–N coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2001;146–147:222–228. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01471-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01471-2)
 11. Belov D.S., Blinkov I.V., Volkhonskii A.O. The effect of Cu and Ni on the nanostructure and properties of arc-PVD coatings based on titanium nitride. *Surface and Coatings Technology*. 2014;260:186–197. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.09.069>
 12. Chernogor A.V., Blinkov I.V., Belov D.S., Volkhonskiy A.O. Analysis of the structure of multilayer nanocrystalline coatings based on plasma mass transfer parameters calculated by the Monte Carlo method. *Technical Physics Letters*. 2019;45(2):75–78. <https://doi.org/10.1134/S1063785019020056>
 13. Mauchamp N.A., Isobe M., Hamaguchi S. Evaluation of nickel self-sputtering yields by molecular-dynamics simulation. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2021; 39(4):043005. <https://doi.org/10.1116/6.0000979>
 14. Ferro R., Marazza R. The Mo–N (molybdenum–nitrogen) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1980;1(2): 82–85. <https://doi.org/10.1007/BF02881198>
 15. Okamoto H. N–Ti (nitrogen – titanium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2013;34(2):151–152. <https://doi.org/10.1007/s11669-012-0153-6>
 16. Frisk K. A thermodynamic evaluation of the Cr–N, Fe–N, Mo–N and Cr–Mo–N systems. *Calphad*. 1991;15(1): 79–106. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(91\)90028-I](https://doi.org/10.1016/0364-5916(91)90028-I)
 17. Guillermet A.F., Frisk K. Thermodynamic properties of ni nitrides and phase stability in the Ni–N system. *International Journal of Thermophysics*. 1991;12(2):417–431. <https://doi.org/10.1007/BF00500762>
 18. Wagner C.D., Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Allison J.W., Powell C.J., Rumble J.R.Jr. *NIST standard reference database 20*. 2003;3:251–252.
 19. Lippitz A., Hübert Th. XPS investigations of chromium nitride thin films. *Surface and Coatings Technology*. 2005 200(1–4): 250–253. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.02.091>
 20. Кунченко Ю.В., Кунченко В.В., Неклюдов И.М. Слоистые Ti–Cr–N покрытия, получаемые методом вакуумно-дугового осаждения. *Вопросы атомной науки и техники*. 2007;(2):203–214.
Kunchenko Yu.V., Kunchenko V.V., Neklyudov I.M. Multilayer Ti–Cr–N coatings produced by the vacuum-arc deposition. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki*. 2007;(2):203–214. (In Russ.).
 21. Huang Z., Yu H., Song C., Li S. Precipitation and mechanical property of V-alloyed steel: Role of cooling rate. *Steel Research International*. 2020;91(2):1900444. <https://doi.org/10.1002/srin.201900444>
 22. Qiu, Y., Gao L. Preparation and characterization of CrN/CN and nano-TiN/CN composites. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005;88(2):494–496. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00087.x>
 23. Черногор А.В., Блинков И.В., Белов Д.С., Сергеевнин В.С., Волхонский А.О. Анализ структуры многослойных нанокристаллических покрытий на основе параметров массопереноса плазмы, вычисленных методом Монте-Карло. *Письма в журнал технической физики*. 2019;45(3):16–19. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.03.47265.17575>
Chernogor A.V., Blinkov I.V., Belov D.S., Sergevnin V.S., Volkhonskii A.O. Analysis of the structure of multilayer nanocrystalline coatings based on plasma mass transfer parameters calculated by the Monte Carlo method. *Technical Physics Letters*. 2019;45(2):75–78. <https://doi.org/10.1134/S1063785019020056>
 24. Petrov I., Hultman L., Barna P. Microstructural evolution during film growth. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2003;21(5):S117–S128. <https://doi.org/10.1116/1.1601610>
 25. Veprek S., Veprek-Heijman G.J., Karvankova P. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites. *Thin Solid Films*. 2005;476(1):1–29. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.10.053>
 26. Petrov Y., Borodin E., Cadoni E, Selyutina N.. Relaxation model for dynamic plastic deformation of materials. *EPJ Web of Conferences*. 2015;94:4039. <https://doi.org/10.1051/epjconf/20159404039>
 27. Sergevnin V.S., Anisimov A.V., Chernogor A.V., Volkhonskii A.O., Demirov A.P., Lishevich I.V., Sobolev M.Yu., Kayamutdinov Sh.D. Electrochemical stability of nitride coatings for a steel-carbon fiber tribopair under conditions of imitation of a marine environment. *Journal of Physics Conference Series*. 2021;1954(1):012040. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1954/1/012040>

Сведения об авторах

Алексей Витальевич Черногор – мл. науч. сотрудник кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов Национального исследовательского технологического университета «МИСИС» (ННТУ МИСИС)
 **ORCID:** 0000-0001-5385-5369
 **E-mail:** avchernogor@gmail.com



Information about the Authors

Alexey V. Chernogor – Junior Researcher of the Department of functional nanosystems and high-temperature materials of the National University of Science and Technology “MISIS” (NUST MISIS)
 **ORCID:** 0000-0001-5385-5369
 **E-mail:** avchernogor@gmail.com

Игорь Викторович Блинков – д.т.н., профессор кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, НИТУ МИСИС

 **ORCID:** 0000-0001-8619-6259

 **E-mail:** biv@misys.ru

Дмитрий Сергеевич Белов – к.т.н., ст. науч. сотрудник кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, НИТУ МИСИС

 **ORCID:** 0000-0002-7053-5540

 **E-mail:** dm.blv@yandex.ru

Виктор Сергеевич Сергеевнин – к.т.н., инженер кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, НИТУ МИСИС

 **ORCID:** 0000-0002-7053-5540

 **E-mail:** v.s.sergevnin@gmail.com

Александр Павлович Демиров – ассистент кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, НИТУ МИСИС

 **ORCID:** 0000-0002-5014-2993

 **E-mail:** apdemirov@misys.ru

Igor V. Blinkov – Dr Sci. (Eng.), Professor of the Department of functional nanosystems and high-temperature materials, NUST MISIS

 **ORCID:** 0000-0001-8619-6259

 **E-mail:** biv@misys.ru

Dmitry S. Belov – Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher of the Department of functional nanosystems and high-temperature materials, NUST MISIS

 **ORCID:** 0000-0002-7053-5540

 **E-mail:** dm.blv@yandex.ru

Viktor S. Sergevnin – Cand. Sci. (Eng.), Engineer of the Department of functional nanosystems and high-temperature materials, NUST MISIS

 **ORCID:** 0000-0002-7053-5540

 **E-mail:** v.s.sergevnin@gmail.com

Aleksandr P. Demirov – Assistant of the Department of functional nanosystems and high-temperature materials, NUST MISIS

 **ORCID:** 0000-0002-5014-2993

 **E-mail:** apdemirov@misys.ru

Вклад авторов



Contribution of the Authors

А. В. Черногор – формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулирование выводов, проведение экспериментов по осаждению покрытий.

И. В. Блинков – научное руководство, редактирование текста и выводов.

Д. С. Белов – анализ результатов исследований, подготовка иллюстративного материала, проведение экспериментов по изучению физико-механических свойств покрытий.

В. С. Сергеевнин – проведение трибологических исследований образцов с покрытиями.

А. П. Демиров – проведение исследований структуры и состава покрытий, обеспечение ресурсами.

A. V. Chernogor – formation of the basic concept, statement of the purpose and objectives of the study, preparation of the text, formulation of conclusions, conducting experiments on deposition of coatings.

I. V. Blinkov – scientific guidance, text editing and conclusions.

D. S. Belov – analysis of research results, preparation of illustrative material, conducting experiments to study the physicochemical properties of coatings.

V. S. Sergevnin – carrying out tribological studies of samples with coatings.

A. P. Demirov – conducting research on the structure and composition of coatings, providing resources.

Статья поступила 27.07.2022 г.
Доработана 07.11.2022 г.
Принята к публикации 10.11.2022 г.

Received 27.07.2022
Revised 07.11.2022
Accepted 10.11.2022