

ISSN 1561-8323 (Print)
ISSN 2524-2431 (Online)

ФИЗИКА
PHYSICS

УДК 538.9+539.23
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2023-67-2-101-110>

Поступило в редакцию 15.02.2023
Received 15.02.2023

С. В. Константинов¹, академик Ф. Ф. Комаров¹, И. В. Чижов², В. А. Зайков²

¹*Институт прикладных физических проблем имени А. Н. Севченко Белорусского государственного университета, Минск, Республика Беларусь*

²*Белорусский государственный университет, Минск, Республика Беларусь*

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И МИКРОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ TiAlCuN**

Аннотация. Покрытия TiAlCuN были сформированы методом реактивного магнетронного распыления на подложках титана марки VT1-0 и монокристаллического кремния. Для контроля и управления процессом нанесения покрытий методом реактивного магнетронного распыления использовался разработанный модульный комплекс управления расходом газов. Исследован элементный состав покрытий методом рентгеноспектрального микроанализа. Изучено структурно-фазовое состояние покрытий методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Механические свойства, такие как твердость и модуль Юнга, исследованы по методике Оливера и Фарра с использованием нанотвердомера CSM Instruments Nanohardness Tester NHT2 (Швейцария). Рассмотрено влияние параметров осаждения, таких как: содержание Ti и Al, степень реактивности α и концентрация азота на структуру и механические свойства. Установлено, что снижение степени реактивности α с 0,605 до 0,474 приводит к увеличению скорости осаждения покрытия TiAlCuN на 23 %. Обнаружено, что добавление меди в состав приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов и колонок роста по сравнению с TiAlN аналогами за счет ее сегрегации по границам раздела фаз, что улучшает механические свойства покрытий. Твердость покрытий TiAlCuN варьируется в диапазоне $H = 29,3\text{--}35,4$ ГПа, модуль Юнга – $E = 235,9\text{--}267,6$ ГПа. Рассчитаны показатели ударной вязкости H / E^* и сопротивления пластической деформации H^3 / E^{*2} . Сформированные нитридные покрытия пригодны для использования в космической технике.

Ключевые слова: реактивное магнетронное распыление, наноструктурированные покрытия TiAlCuN, структурно-фазовое состояние, твердость, модуль Юнга, индекс ударной вязкости H / E^* , индекс сопротивления пластической деформации H^3 / E^{*2}

Для цитирования. Структурно-фазовые состояния и микромеханические свойства наноструктурированных покрытий TiAlCuN / С. В. Константинов [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2023. – Т. 67, № 2. – С. 101–110. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2023-67-2-101-110>

Stanislav V. Konstantinov¹, Academician Fadei F. Komarov¹, Igor V. Chizhov², Valery A. Zaikov²

¹*A. N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*

²*Belarusian State University, Minsk, Republic of Belarus*

**STRUCTURAL-PHASE STATES AND MICROMECHANICAL PROPERTIES
OF NANOSTRUCTURED TiAlCuN COATINGS**

Abstract. TiAlCuN coatings were deposited by reactive magnetron sputtering on substrates of single-crystal silicon, and Titanium Grade2 wafers. To control and manage the coating deposition process by reactive magnetron sputtering, a previously developed modular gas flow control complex (MGFCC) was used. The elemental composition was studied by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The structural-phase state of coatings was examined by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Mechanical properties, such as hardness and Young's modulus, were investigated by the nanoindentation using a CSM Instruments Nanohardness Tester NHT2 (Switzerland). The influence of deposition parameters such as: Ti and Al content, reactivity degree α , and nitride concentration on structure and mechanical properties was considered. It was found that a decrease in the reactivity degree α from 0.605 to 0.474 leads to a 23 % increase in the deposition rate of TiAlCuN coating. It was detected that adding Cu to the coating content decreases the mean sizes of crystallites and growth columns in comparison with the TiAlN analogues due to its segregation along crystalline boundaries and thus advances better mechanical characteristics. The hardness of TiAlCuN coatings varies in the range of $H = 29.3\text{--}35.4$ GPa, Young's modulus $E = 235.9\text{--}267.6$ GPa. The impact strength index as the H / E^* ratio and the plastic deformation resistance index H^3 / E^{*2} were calculated. The formed nitride coatings are suitable for use in space technologies.

Keywords: reactive magnetron sputtering, nanostructured TiAlCuN coatings, structural-phase state, hardness, Young's modulus, impact strength index H/E^* , resistance to plastic deformation index H^3/E^{*2}

For citation. Konstantinov S. V., Komarov F. F., Chizhov I. V., Zaikov V. A. Structural-phase states and micromechanical properties of nanostructured TiAlCuN coatings. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2023, vol. 67, no. 2, pp. 101–110 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2023-67-2-101-110>

Введение. Разработка и создание наноструктурированных покрытий, обладающих высокой твердостью, износостойкостью, устойчивостью к воздействию радиационного излучения, в настоящее время является одним из важнейших направлений исследований в области материаловедения [1; 2]. Известно, что покрытия TiAlN обладают высокой твердостью и износостойкостью, стойкостью к коррозии, хорошей термической и химической стабильностью и являются перспективными материалами для применения в механических узлах космической техники [3–6].

Для надежного функционирования механических узлов космических аппаратов (КА) 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 [3; 7].

Кроме превосходных механических характеристик покрытий TiAlN заслуживают внимания их оптические свойства. Варьирование соотношения компонент Ti/Al/N в осаждаемом покрытии позволяет получить пленку с необходимыми оптическими характеристиками [8]. Такое свойство покрытий TiAlN позволяет применять их в качестве материала, обеспечивающего пассивную терморегуляцию искусственных спутников Земли и малых космических аппаратов [9]. Терморегулирующее покрытие представляет собой поверхность, термооптические свойства которой позволяют достичь желаемой температуры поверхности при воздействии солнечного потока или другого источника излучения. Основными оптическими параметрами терморегулирующих покрытий являются оптическое поглощение (также известное как солнечное поглощение) – α_s и коэффициент теплового излучения – ϵ_N . Равновесная температура космического аппарата определяется соотношением α_s / ϵ_N . Увеличение содержания алюминия в составе покрытия TiAlN приводит к увеличению соотношения α_s / ϵ_N [8].

В [10] показано, что добавление 10 ат. % меди и 6 ат. % серебра в состав покрытия TiAlN приводит к уменьшению твердости в 2 раза, остаточных напряжений в 10 раз, коэффициента трения в 2,5 раза и объема продуктов износа в 2,5 раза. Методами просвечивающей микроскопии и электронной дифракции установлено, что частицы Cu и Ag имеют кристаллическую структуру. При этом, в зависимости от концентрации Cu и Ag, размеры нанокристаллов варьируются в диапазоне 3–1000 нм.

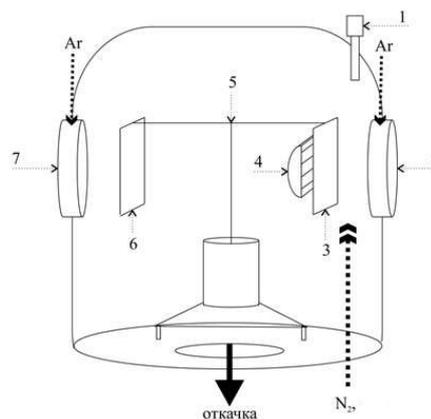
В качестве объекта данного исследования были выбраны покрытия TiAlCuN с добавлением меди (Cu) как наиболее перспективные как для нанесения на нержавеющую сталь марки 12X18H10T, так и на сплав титана марок ВТ1-0 и ВТ-6. В литературе очень мало информации о покрытии TiAlCuN [10–12]. В связи с этим исследование этих принципиально новых покрытий и накопление по ним экспериментальных данных является актуальной задачей.

Наноструктурированные покрытия TiAlN с добавками Cu будут актуальны в первую очередь как защитные радиационно стойкие на корпусах малых летательных аппаратов на орбите Земли и в условиях открытого космоса. КА в процессе своей эксплуатации подвергаются ряду воздействий космического пространства: облучение потоками электронов, ионов высоких энергий, солнечное электромагнитное облучение, облучение кислородной плазмой, потоком микрометеоритных частиц. Все данные факторы инициируют различные физико-химические процессы в материалах КА, способных в итоге привести к выходу из строя КА. С целью обеспечения надежного функционирования космического аппарата в целом и оборудования КА необходимо применять защитные покрытия и специальные функциональные радиационно стойкие материалы. В частности, для обеспечения надежного функционирования механических узлов и сочленений КА, исключая контактное залипание, перспективно использовать нитридные наноструктурированные покрытия TiAlN с добавками Cu.

Материалы и методы исследования. Тонкопленочные покрытия TiAlCuN были получены с использованием композитных мишеней TiAlCu № 3 (46 ат. % Ti, 46 ат. % Al, 8 ат. % Cu) и № 4

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. Vacuum chamber structure of the modernized UVN-2M facility: 1 – optical sensor MGFCC; 2 – magnetron; 3 – substrate holder; 4 – IR heater; 5 – rotation system; 6 – damper; 7 – ion source



(69 ат. % Ti, 23 ат. % Al, 8 ат. % Cu) методом реактивного магнетронного распыления на модернизированной установке УВН-2М (рис. 1), оснащенной модульным комплексом управления расходом газов (МКУРГ) [13; 14]. Покрyтия наносились на разные подложки: монокристаллический кремний Si (100) и титан марки ВТ1-0. В табл. 1 представлены параметры процесса нанесения покрытий. Процессы осаждения проводились при двух значениях степени реактивности α : $\alpha = 0,605$ (покрyтия состава, близкого к стехиометрическому, – режим 1) и $\alpha = 0,474$ (покрyтия нестехиометрического состава, обогащенные металлическими компонентами Ti и Al, – режим 2).

Для контроля расхода реактивного газа N_2 использовалась зависимость характеристик спектра оптического излучения разряда от содержания азота в вакуумной камере. В настоящей работе применялся одноканальный алгоритм контроля и управления расходом реактивного газа – азота N_2 (запрограммированный в МКУРГ процесс № 3), который сводится к регистрации и поддержанию на заданном уровне интенсивности одного контрольного спектрального элемента. В качестве параметра контроля использовалась линия титана Ti 506,5 нм, величина интенсивности которой связана со степенью реактивности α . Степень реактивности процесса α является основным параметром, определяющим состав и, как следствие, структуру и свойства наносимых покрытий TiAlCuN. Степень реактивности α определяется из спектральных характеристик разряда по формуле [13]:

$$\alpha = \frac{(I_0 - I)}{(I_0 - I^*)},$$

где I_0 – интенсивность атомной линии металла мишени ($\lambda = 506,5$ нм); I – текущая величина интенсивности линии титана при нанесении покрытий; I^* – интенсивность линии металла для полностью азотированной мишени.

Таким образом, использованный МКУРГ позволяет поддерживать постоянное соотношение потоков распыленных атомов металла мишени и потока реактивного газа на подложку при постоянных рабочем давлении и параметрах на источнике питания. Такой способ управления и контроля процессом реактивного магнетронного распыления дает возможность стационарно поддерживать его неравновесное состояние, обеспечивать равномерность и однородность распределения элементов по глубине и повысить воспроизводимость формирования покрытий по составу и толщине [13; 14].

Т а б л и ц а 1. Параметры формирования покрытий TiAlCuN

Table 1. TiAlCuN coatings formation parameters

α	0,605		0,474	
Ток разряда I , А	1,0		1,0	
Напряжение U , В	370–400		370–400	
Давление P , Па	$7,0 \cdot 10^{-2}$		$7,0 \cdot 10^{-2}$	
$U_{см}$, В	–200		–200	
T_s , °С	370		370	
Мишень	3	4	3	4
Номер образца	3N1	4N1	3N2	4N2

Морфология и микроструктура полученных покрытий TiAlCuN исследовались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа Hitachi SU3400 (Япония) в режиме вторичных электронов с энергией 15 кэВ, а также в режиме обратно рассеянных электронов. Микроскоп был оснащен датчиком рентгеновского излучения (энергодисперсионным спектрометром), позволяющим определять элементный состав исследуемых покрытий методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Толщину покрытия изучали с помощью СЭМ-микрофотографий сколов образцов.

Рентгеноструктурный и фазовый анализ покрытий TiAlCuN осуществлялся с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра ADANI PowDiX 600/300 компании ADANI Systems (США) с фокусировкой по Брэггу–Брентано. Длина волны излучения $\text{CoK}\alpha$ составляла $\lambda = 1,7889 \text{ \AA}$.

Микромеханические характеристики полученных покрытий исследовались методом наноиндентирования по методике Оливера и Фарра [15] на приборе NanoHardness Tester (NHT2) CSM Instruments (Швейцария), оснащенном алмазным индентором Берковича. При анализе коэффициент Пуассона принимался равным $\nu = 0,3$ [5; 7].

Результаты и их обсуждение. На рис. 2 представлен энергодисперсионный рентгеновский спектр от нитридного покрытия TiAlCuN, полученного с использованием мишени 3 на подложке кремния. Было обнаружено присутствие следующих элементов: Ti, Al, Cu, Ar, N, C в сформированном покрытии. Концентрация кислорода не превышает погрешности измерения.

В табл. 2 показан элементный состав нитридных покрытий, сформированных в различных режимах на кремниевых подложках. Выявлено отсутствие нежелательных примесей в составе покрытий в каких-либо существенных концентрациях, превосходящих ошибку измерения.

В табл. 3 представлены стехиометрия состава, толщина (h), время (τ) и скорость (ν) осаждения нитридных покрытий на подложках кремния. Обнаружено, что толщина покрытий варьируется в диапазоне 1120–1900 нм.

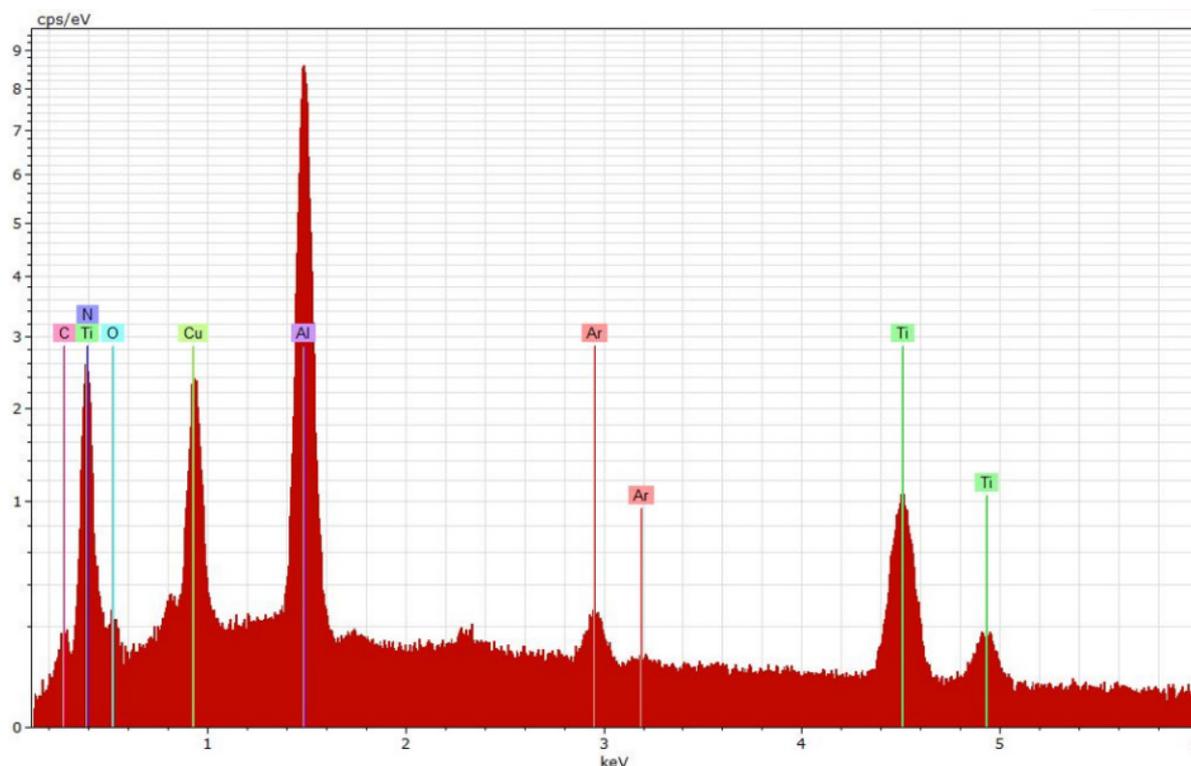


Рис. 2. Энергодисперсионный рентгеновский спектр от нитридного покрытия TiAlCuN на подложке из монокристаллического кремния. Образец 3N1; $\alpha = 0,605$

Fig. 2. Energy dispersive X-ray spectrum of a TiAlCuN nitride coating deposited on a silicon substrate. Sample 3N1; $\alpha = 0.605$

Т а б л и ц а 2. Компонентный состав нитридных покрытий TiAlCuN на подложках из монокристаллического кремния (образцы 3N1, 3N2, 4N1, 4N2)

T a b l e 2. Component composition of TiAlCuN nitride coatings on single-crystal silicon substrates (samples 3N1, 3N2, 4N1, 4N2)

Образец Sample	Компонентный состав Component composition						
	Ti	Al	Cu	N	C	Si	Ar
3N1	17,10	27,70	8,07	43,42	2,47	0,20	1,04
3N2	18,52	29,53	9,95	37,20	1,77	1,35	1,68
4N1	30,55	14,64	8,59	41,85	3,68	0,20	0,49
4N2	43,27	13,52	10,32	28,10	3,60	0,37	0,82

Т а б л и ц а 3. Стехиометрия состава, толщина (h), время (τ) и скорость осаждения (ν) нитридных покрытий TiAlCuN на Si подложках (образцы 3N1, 3N2, 4N1, 4N2)

T a b l e 3. Composition stoichiometry, thickness (h), time (τ), and deposition rate (ν) of TiAlCuN nitride coatings on Si substrates (samples 3N1, 3N2, 4N1, 4N2)

Образец Sample	(Ti + Al), ат. %	(N + C), ат. %	(Ti + Al) / (N + C)	h, нм	τ, с	ν, нм/с
3N1	44,80	45,89	0,976	1900	5400	0,352
3N2	48,05	38,97	1,233	1290	2580	0,500
4N1	45,19	45,53	0,993	1120	3000	0,373
4N2	56,79	31,70	1,791	1280	2580	0,496

Установлено, что снижение степени реактивности α с 0,605 до 0,474 приводит к увеличению скорости осаждения покрытия TiAlCuN на 23 %. Из полученных результатов следует, что элементный состав мишеней с высокой точностью переносится на покрытия при всех использованных режимах напыления.

На полученных дифрактограммах от покрытий TiAlCuN (рис. 3) обнаружены пики дифракции от подложки титана Ti (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201), (004), (202), (104), (210), свидетельствующие об однофазной структуре α-Ti с гексагональной плотноупакованной решеткой.

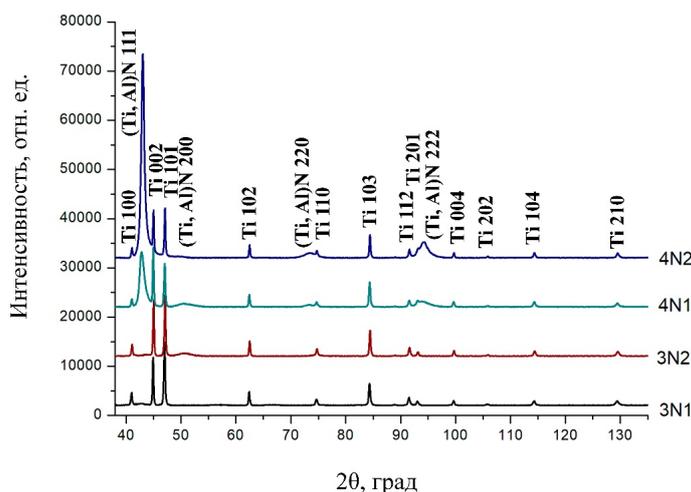


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы от нитридных покрытий TiAlCuN, сформированных на подложках из титана марки VT1-0

Fig. 3. X-ray diffraction patterns from TiAlCuN coatings deposited on titanium Grade2 substrates

Было обнаружено, что покрытие TiAlCuN обладает однородной однофазной структурой (Ti, Al)N, представляющей собой неупорядоченный твердый раствор с гранцентрированной кубической решеткой (ГЦК). Наличие диффузного уширения пиков дифракции фазы (Ti, Al)N сви-

детельствует о нанокристаллической природе покрытий TiAlCuN. Эти пики смещены в область больших углов 2θ дифракции, относительно чистого нитрида титана. Это свидетельствует о замещении атомов титана атомами алюминия, обладающими меньшим атомным радиусом: $R_{\text{Ti}} = 1,47 \text{ \AA}$, $R_{\text{Al}} = 1,43 \text{ \AA}$ [16]. Формирование однофазной структуры обычно наблюдается для покрытий TiAlN [5; 6; 14] и TiAlCN [3; 4; 8]. Из этого следует, что добавление меди не изменяет фазовый состав покрытия и не приводит к образованию новых фаз.

Не обнаружено отдельных пиков дифракции от меди или медьсодержащих фаз. В то же время не выявлено существенного сдвига пиков дифракции по сравнению с предыдущими результатами для фазы (Ti, Al)N [5; 6; 14], предполагая возможность растворения меди в нитриде (Ti, Al)N. В связи с этим можно утверждать, что медь, находясь в аморфном состоянии, сегрегируется вдоль границ кристаллитов и сдерживает их дальнейший рост. Возможность такого процесса была отмечена в [12]. Рассчитанный средний размер кристаллитов фазы (Ti, Al)N составил $(30\text{--}40) \pm 5 \text{ нм}$.

Из рентгеноструктурного и фазового анализа покрытий TiAlCuN следует, что все используемые режимы осаждения приводят к образованию однофазной структуры (Ti, Al)N, представляющей собой неупорядоченный твердый раствор с ГЦК решеткой.

Для изучения структуры и морфологии с помощью СЭМ покрытия TiAlCuN наносились на подложки из монокристаллического кремния (100) с целью проведения исследований не только на поверхности, но и в поперечном сечении на сколе.

На рис. 4 представлены изображения поверхности покрытий TiAlCuN и их поперечное сечение, полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

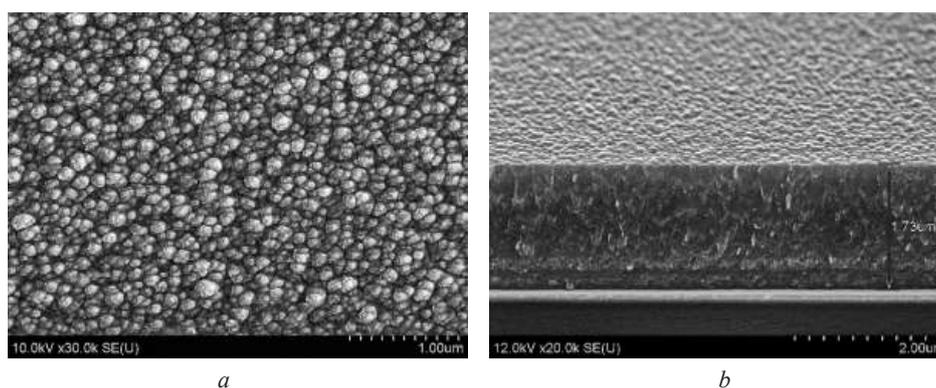


Рис. 4. СЭМ-микрофотографии поверхности (a) и поперечного сечения (b) нитридного покрытия TiAlCuN на подложке кремния. Образец 3N1; $\alpha = 0,605$

Fig. 4. SEM micrographs of the surface (a) and cross section (b) of a TiAlCuN nitride coating on a silicon substrate. Sample 3N1; $\alpha = 0.605$

Наблюдается характерная плотная столбчатая микроструктура, при этом столбцы несколько увеличиваются в диаметре по мере роста покрытий. Рассчитанный средний размер колонок роста не превышает 80 нм.

Оценки среднего размера кристаллитов по результатам СЭМ хорошо коррелируют с данными, полученными на основе рентгеноструктурного анализа. Микрофотографии поперечного сечения покрытий TiAlCuN показывают, что поверхность всех образцов покрытий гладкая и однородная. В структуре отсутствуют трещины и пустоты, которые могут оказать негативное влияние на механические свойства покрытий. На всех полученных изображениях поперечного сечения образцов можно наблюдать четкую границу раздела пленка–подложка. Опираясь на изображения поперечного сечения покрытий TiAlCuN можно отметить, что пленки обладают высокой адгезионной способностью. Полученные покрытия являются однородными, плотными и не содержат видимых дефектов по всей площади поверхности.

По сравнению с покрытиями TiAlN [5; 6; 14] и TiAlCN [3; 4; 8] покрытия TiAlCuN демонстрируют более дисперсную наноструктуру с меньшим средним размером кристаллов и меньшим

средним размером колонок роста. Этот эффект имеет место ввиду сегрегации меди вдоль границ кристаллитов, что было обнаружено по результатам рентгеноструктурного анализа (рис. 3).

Механические свойства покрытий исследовали методом наноиндентирования по методике Оливера и Фарра [15]. Был использован прибор NanoHardness Tester (NHT2) фирмы CSM Instruments (Швейцария) с алмазным трехгранным индентором Берковича. Измерения и построения кривых нагрузки-разгрузки осуществлялись при максимальной нагрузке на индентор 0,05–0,1 Н. На рис. 5 показаны кривая нагрузки-разгрузки, а также микрофотография отпечатка индентора на поверхности покрытия TiAlCuN.

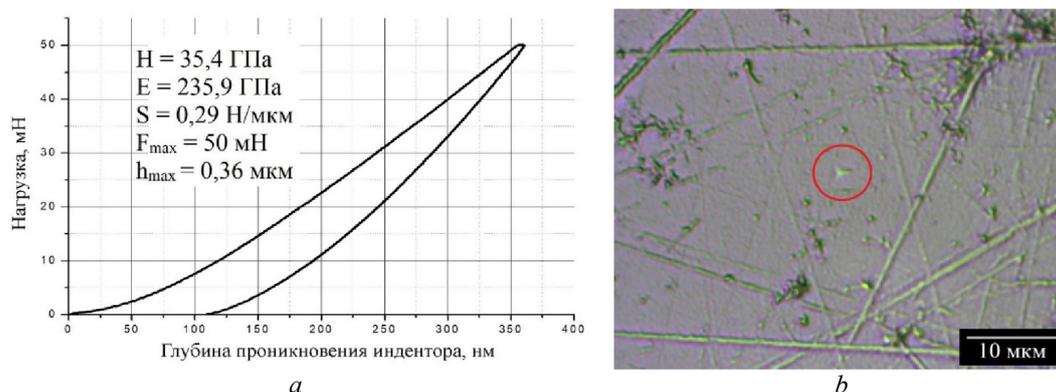


Рис. 5. Кривая нагрузки-разгрузки (а) и микрофотография отпечатка индентора (b) для нитридного покрытия TiAlCuN. Образец 3N1; подложка – титан BT1-0; $\alpha = 0,605$

Fig. 5. Load-unload curve (a) and micrograph of indenter imprint (b) from the TiAlCuN coating. Sample 3N1; substrate – Titanium Grade2; $\alpha = 0.605$

Из анализа кривых нагрузки-разгрузки, где не было обнаружено ступеней или разрывов, установлено, что все сформированные покрытия TiAlCuN являются плотными и однородными по толщине. Во всех случаях изображения отпечатка индентора на поверхности представляют собой правильные равнобедренные треугольники, повторяющие форму индентора Берковича, использованного для измерений. При этом трещины, деформации или иные дефекты от индентирования отсутствуют, что свидетельствует о вязком характере разрушения покрытий под действием нагрузки и их высокой ударной вязкости. Последний параметр особенно важен для покрытий, эксплуатируемых в условиях космоса, где температура составляет около 4 К. При таких значениях температуры, значительно ниже порога хладноломности для многих материалов, сформированные нитридные покрытия TiAlCuN могут способствовать предотвращению охрупчивания конструкций из авиационных титановых (BT1-0, BT6), алюминиевых (Д16), а также стальных (12Х18Н10Т) сплавов. В табл. 4 представлены механические характеристики исследованных покрытий.

Установлено, что твердость покрытий колеблется в диапазоне $H = 29,3–35,4$ ГПа, модуль Юнга – $E = 235,9–267,6$ ГПа. Самая высокая твердость – $H = 35,4$ ГПа и модуль Юнга $E = 235,9$ ГПа

Т а б л и ц а 4. Механические характеристики покрытий TiAlCuN

T a b l e 4. Mechanical characteristics of TiAlCuN coatings

Образец Sample	H , ГПа	E , ГПа	E^* , ГПа	H / E^*	H^3 / E^{*2}
3N1	35,4	235,90	259,23	0,14	0,66
3N2	31,3	267,60	294,07	0,11	0,35
4N1	31,0	265,10	291,32	0,11	0,35
4N2	29,3	256,40	281,76	0,10	0,32

П р и м е ч а н и я: H – твердость, E – модуль Юнга, E^* – эффективный модуль Юнга, H / E^* – индекс ударной вязкости, H^3 / E^{*2} – индекс сопротивления пластической деформации.

N o t e s: H – hardness, E – Young’s modulus, E^* – effective Young’s modulus, H / E^* – impact strength index, H^3 / E^{*2} – plastic deformation resistance index.

были обнаружены у покрытия TiAlCuN, сформированного в режиме 1 со стехиометрической концентрацией азота из мишени 3 на подложке из титана VT1-0, как показано на рис. 5. Было обнаружено, что в режиме 2 с дефицитом реактивного газа твердость покрытий снижается на 5–12 %, но в свою очередь повышается модуль Юнга на 13–24 %. Аналогичные зависимости твердости от концентрации реактивного газа были обнаружены в наших предыдущих исследованиях для покрытий TiAlN [5; 6; 14] и в литературе для покрытий TiAlCN [4; 8]. Это означает, что добавление меди в состав покрытий для механических свойств приводит, прежде всего, к повышению их твердости.

Сложнее обстоит дело с влиянием содержания Ti и Al на механические свойства. В предыдущих исследованиях, с одной стороны, были получены доказательства того, что увеличение содержания Ti приводит к увеличению твердости покрытий TiAlN [7]. С другой стороны, есть доказательства того, что оптимальное содержание Ti и Al, близкое к эквимолярному, является оптимальным для повышения твердости [17]. Проведенные исследования покрытий TiAlCuN подтверждают правильность последнего, поскольку образцы, полученные из мишени 3 с содержанием Ti 46 ат. % и Al 46 ат. %, демонстрируют на 4–13 % большую твердость по сравнению с образцами, полученными из мишени 4 с содержанием Ti 69 ат. % и Al 23 ат. %, как это показано в табл. 4.

Согласно работам Мэтьюса, Лейланда [18] и Мусила [19], механизм изнашивания материала определяется отношением H/E^* , где H – твердость, E^* – эффективный модуль Юнга. Последний определяется выражением $E^* = E / (1 - \nu^2)$, где E – модуль Юнга, а ν – коэффициент Пуассона. В связи с этим для триботехнического материала желательное высокое значение отношения H/E^* , так как оно характеризует величину упругого восстановления при разгрузке для нано- и микроконтактного взаимодействия. Твердые покрытия, обладающие соотношением $H/E^* > 0,1$, проявляют повышенную стойкость к пластической деформации и распределяют нагрузку, приложенную к покрытию, на большую площадь, что приводит к повышению сопротивления растрескиванию [17; 19]. Такие покрытия одновременно могут являться твердыми, прочными и износостойкими [17].

Для исследуемых покрытий также были рассчитаны индексы сопротивления пластической деформации в виде отношения H^3/E^{*2} [7]. Полученные значения соотношений H/E^* и H^3/E^{*2} для нитридных TiAlCuN покрытий представлены в табл. 4.

Индекс H/E^* для сформированных твердых покрытий находится в пределах 0,1–0,14, что свидетельствует об их способности эффективно сопротивляться деформации и при этом обладать высокой ударной вязкостью. Величина индекса H^3/E^{*2} находится в пределах 0,32–0,66, что также свидетельствует о стойкости нитридных покрытий к пластической деформации. Эти значения до 25 % выше, чем полученные на покрытиях TiAlN [17]. Такие сочетания индексов свидетельствуют о способности покрытий TiAlCuN распределять нагрузку, приложенную к поверхности, на большую площадь, что приводит к повышению сопротивления растрескиванию и охрупчиванию. Полученные значения твердости H , модуля Юнга E , отношений H/E^* и H^3/E^{*2} позволяют утверждать, что сформированные нитридные TiAlCuN покрытия обладают необходимыми механическими свойствами, чтобы быть эффективными и востребованными в машиностроении, в частности, в космической технике.

Заключение. Нитридные покрытия TiAlCuN были сформированы на подложках из монокристаллического кремния (100) и титана марки VT1-0. Для контроля и управления процессом нанесения покрытий методом реактивного магнетронного распыления использовался разработанный МКУРГ.

Элементный состав покрытий был исследован методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Было обнаружено, что элементный состав мишеней с высокой точностью переносится на покрытия. Установлено, что снижение степени реактивности α с 0,605 до 0,474 приводит к увеличению скорости осаждения покрытия TiAlCuN на 23 %.

Структурно-фазовое состояние сформированных покрытий исследовалось методом рентгеновской дифракции. Обнаружено, что покрытия TiAlCuN имеют однородную однофазную структуру, представленную твердым раствором (Ti, Al)N с ГЦК решеткой. Не было обнаружено Cu-содержащих фаз, что свидетельствует о сегрегации меди по границам кристаллов. Рассчитанные средние размеры кристаллитов (Ti, Al)N составляют $(30–40) \pm 5$ нм. По результатам СЭМ обнаружено уменьшение среднего размера столбцов роста от 80 нм в случае покрытий TiAlN до менее

60 нм в случае TiAlCuN. Оба типа покрытий демонстрируют плотную столбчатую микроструктуру с небольшим увеличением диаметра столбцов по мере роста. Обнаружено, что добавление Cu в состав покрытий уменьшает средний размер как кристаллитов, так и колонок роста по сравнению с аналогами TiAlN и, таким образом, улучшает механические характеристики.

Механические испытания показали, что твердость покрытий варьируется в диапазоне $H = 29,3–35,4$ ГПа, а модуль Юнга – $E = 235,9–267,6$ ГПа. Наибольшая твердость $H = 35,4$ ГПа и модуль Юнга $E = 235,9$ ГПа зафиксированы для покрытий TiAlCuN, сформированных в режиме со стехиометрической концентрацией азота. Для других различных режимов осаждения было обнаружено, что стехиометрическая концентрация реактивного газа обеспечивает повышение твердости на 5–12 %. Содержание элементов Ti и Al в покрытиях, близкое к эквимоллярным 46 ат. % Ti и 46 ат. % Al, способствует увеличению твердости на 4–13 %. Рассчитанные индексы H/E^* для сформированных покрытий находятся в диапазоне 0,1–0,14, в то время как индексы H^3/E^{*2} изменяются в пределах 0,32–0,66. Такие сочетания свидетельствуют о способности покрытий распределять нагрузку, приложенную к поверхности, на большую площадь, что приводит к повышению ударной вязкости, устойчивости к растрескиванию и охрупчиванию.

Разработанные наноструктурированные нитридные TiAlCuN покрытия могут быть полезны и эффективны в качестве защитных и механически стойких в космических аппаратах.

Список использованных источников

1. Витязь, П. А. Наноматериаловедение / П. А. Витязь, Н. А. Свидуневич, Д. В. Куйс. – Минск, 2015. – 511 с.
2. Effects of Protone Irradiation on the Structural-Phase State of Nanostructured TiZrSiN Coatings and Their Mechanical Properties / F. F. Komarov [et al.] // *J. Eng. Phys. Thermophys.* – 2021. – Vol. 94, N 6. – P. 1609–1618. <https://doi.org/10.1007/s10891-021-02442-2>
3. Controllable high adhesion and low friction coefficient in TiAlCN coatings by tuning the C/N ratio / X. Li [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2022. – Vol. 597. – P. 153542. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153542>
4. Residual stresses and tribomechanical behaviour of TiAlN and TiAlCN monolayer and multilayer coatings by DCMS and HiPIMS / W. Tillmann [et al.] // *Surf. Coat. Technol.* – 2021. – Vol. 406. – P. 126664. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126664>
5. Structure and Mechanical Properties of TiAlN Coatings under High-Temperature Ar⁺ Ion Irradiation / F. F. Komarov [et al.] // *Acta Phys. Pol., A.* – 2022. – Vol. 142, N 6. – P. 690–696. <http://doi.org/10.12693/aphyspola.142.690>
6. Effect of Helium ion irradiation on the structure, the phase stability, and the microhardness of TiN, TiAlN, and TiAlYN nanostructured coatings / F. F. Komarov [et al.] // *Tech. Phys.* – 2016. – Vol. 61, N 5. – P. 696–702. <https://doi.org/10.1134/s106378421605011x>
7. Nanostructured Coatings / eds. by A. Cavaleiro, J. T. M. De Hosson. – Berlin, 2006. – 648 p. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-48756-4>
8. Optical properties of TiAlC/TiAlCN/TiAlSiCN/TiAlSiCO/TiAlSiO tandem absorber coatings by phase-modulated spectroscopic ellipsometry / J. Jyothi [et al.] // *Appl. Phys. A.* – 2017. – Vol. 123, N 7. – Art. 496. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1103-2>
9. Titanium-aluminum-nitride coatings for satellite temperature control / M. Brogren [et al.] // *Thin Solid Films.* – 2000. – Vol. 370, N 1–2. – P. 268–277. [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(00\)00914-7](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(00)00914-7)
10. Mejía, H. D. V. Development and characterization of TiAlN (Ag, Cu) nanocomposite coatings deposited by DC magnetron sputtering for tribological applications / H. D. V. Mejía, D. Perea, G. Gilberto Bejarano // *Surf. Coat. Technol.* – 2020. – Vol. 381. – Art. 125095. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125095>
11. TiAlN/Cu nanocomposite coatings deposited by filtered cathodic arc ion plating / L. Chen [et al.] // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2017. – Vol. 33, N 1. – P. 111–116. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.07.018>
12. Microstructure, electrical and mechanical properties of Ti_{1-x}Al_xN MAX phase reinforced copper matrix composites processed by hot pressing / C. Salvo [et al.] // *Mater. Charact.* – 2021. – Vol. 171. – Art. 110812. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110812>
13. Система контроля расхода газов для применения в технологии реактивного магнетронного распыления / И. М. Климович [и др.] // *Приборы и методы измерений.* – 2015. – Т. 6, № 2. – С. 139–147.
14. Radiation tolerance of nanostructured TiAlN coatings under Ar⁺ ion irradiation / S. V. Konstantinov [et al.] // *Surf. Coat. Technol.* – 2020. – Vol. 386. – Art. 125493. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125493>
15. Oliver, W. C. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / W. C. Oliver, G. M. Pharr // *J. Mater. Res.* – 2004. – Vol. 19, N 1. – P. 3–20. <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3>
16. Самсонов, Г. В. Тугоплавкие соединения / Г. В. Самсонов, И. М. Виницкий. – 2-е изд. – М., 1976. – 560 с.
17. The effect of steel substrate pre-hardening on structural, mechanical, and tribological properties of magnetron sputtered TiN and TiAlN coatings / F. F. Komarov [et al.] // *Wear.* – 2016. – Vol. 352–353. – P. 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.02.007>
18. Leyland, A. Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings / A. Leyland, A. Matthews // *Surf. Coat. Technol.* – 2004. – Vol. 177–178. – P. 317–324. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.09.011>
19. Musil, J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness / J. Musil // *Surf. Coat. Technol.* – 2012. – Vol. 207. – P. 50–65. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.073>

References

1. Vityaz P. A., Svidunovich N. A., Kuis D. V. *Nanomaterials science*. Minsk, 2015. 511 p. (in Russian).
2. Komarov F. F., Konstantinov S. V., Zaikov V. A., Pil'ko V. V. Effects of Protone Irradiation on the Structural-Phase State of Nanostructured TiZrSiN Coatings and Their Mechanical Properties. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2021, vol. 94, no. 6, pp. 1609–1618. <https://doi.org/10.1007/s10891-021-02442-2>

3. Li X., Li G., Lü W., Liu S., Li C., Wang Q. Controllable high adhesion and low friction coefficient in TiAlCN coatings by tuning the C/N ratio. *Applied Surface Science*, 2022, vol. 597, pp. 153542. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153542>
4. Tillmann W., Grisales D., Stangier D., Thomann C., Debus J., Nienhaus A., Apel D. Residual stresses and tribomechanical behaviour of TiAlN and TiAlCN monolayer and multilayer coatings by DCMS and HiPIMS. *Surface and Coatings Technology*, 2021, vol. 406, pp. 126664. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126664>
5. Komarov F. F., Konstantinov S. V., Žuk J., Drożdźiel A., Pyszniak K., Chizhov I. V., Zaikov V. A. Structure and mechanical properties of TiAlN coatings under high-temperature Ar⁺ ion irradiation. *Acta Physica Polonica A.*, 2022, vol. 142, no. 6, pp. 690–696. <http://doi.org/10.12693/aphyspola.142.690>
6. Komarov F. F., Konstantinov S. V., Strel'nikij V. E., Pilko V. V. Effect of Helium ion irradiation on the structure, the phase stability, and the microhardness of TiN, TiAlN, and TiAlYN nanostructured coatings. *Technical Physics*, 2016, vol. 61, no. 5, pp. 696–702. <https://doi.org/10.1134/s106378421605011x>
7. Cavaleiro A., De Hosson J. T. M., eds. *Nanostructured Coatings*. Berlin, 2006. 648 p. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-48756-4>
8. Jyothi J., Biswas A., Sarkar P., Soum-Glaude A., Nagaraja H. S., Barshilia H. C. Optical properties of TiAlC/TiAlCN/TiAlSiCN/TiAlSiCO/TiAlSiO tandem absorber coatings by phase-modulated spectroscopic ellipsometry. *Applied Physics A*, 2017, vol. 123, no. 7, art. 496. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1103-2>
9. Brogren M., Harding G. L., Karmhag R., Ribbing C. G., Niklasson G. A., Stenmark L. Titanium-aluminum-nitride coatings for satellite temperature control. *Thin Solid Films*, 2000, vol. 370, no. 1–2, pp. 268–277. [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(00\)00914-7](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(00)00914-7)
10. Mejía H. D. V., Perea D., Gilberto Bejarano G. Development and characterization of TiAlN (Ag, Cu) nanocomposite coatings deposited by DC magnetron sputtering for tribological applications. *Surface and Coatings Technology*, 2020, vol. 381, art. 125095. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125095>
11. Chen L., Pei J., Xiao J., Gong J., Sun C. TiAlN/Cu nanocomposite coatings deposited by filtered cathodic arc ion plating. *Journal of Materials Science & Technology*, 2017, vol. 33, no. 1, pp. 111–116. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.07.018>
12. Salvo C., Chicardi E., Hernández-Saz J., Aguilar C., Gnanaprakasam P., Mangalaraja R. V. Microstructure, electrical and mechanical properties of Ti₂AlN MAX phase reinforced copper matrix composites processed by hot pressing. *Materials Characterization*, 2021, vol. 171, art. 110812. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110812>
13. Klimovich I. M., Kuleshov V. N., Zaikov V. A., Burmakov A. P., Komarov F. F., Ludchik O. R. Gas flow control system in reactive magnetron sputtering technology. *Instruments and Measurement Methods*, 2015, vol. 6, no. 2, pp. 139–147.
14. Konstantinov S. V., Wendler E., Komarov F. F., Zaikov V. A. Radiation tolerance of nanostructured TiAlN coatings under Ar⁺ ion irradiation. *Surface and Coatings Technology*, 2020, vol. 386, art. 125493. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125493>
15. Oliver W. C., Pharr G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*, 2004, vol. 19, no. 1, pp. 3–20. <https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3>
16. Samsonov G. V., Vinitzky I. M. *Refractory compounds*. 2nd ed. Moscow, 1976. 560 p. (in Russian).
17. Komarov F. F., Konstantinov V. M., Kovalchuk A. V., Konstantinov S. V., Tkachenko H. A. The effect of steel substrate pre-hardening on structural, mechanical, and tribological properties of magnetron sputtered TiN and TiAlN coatings. *Wear*, 2016, vol. 352–353, pp. 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.02.007>
18. Leyland A., Matthews A. Design criteria for wear-resistant nanostructured and glassy-metal coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2004, vol. 177–178, pp. 317–324. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.09.011>
19. Musil J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness. *Surface and Coatings Technology*, 2012, vol. 207, pp. 50–65. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.073>

Информация об авторах

Константинов Станислав Валерьевич – канд. физ.-мат. наук, доцент, ст. науч. сотрудник. НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ (ул. Курчатова, 7, 220045, Минск, Республика Беларусь). E-mail: svkonstantinov@bsu.by.

Комаров Фадей Фадеевич – академик, д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий лабораторией. НИИПФП им. А. Н. Севченко БГУ (ул. Курчатова, 7, 220045, Минск, Республика Беларусь). E-mail: komarovF@bsu.by.

Чижов Игорь Викторович – аспирант. Белорусский государственный университет (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: igorchizhovwork@gmail.com.

Зайков Валерий Александрович – ст. преподаватель. Белорусский государственный университет (ул. Курчатова, 1, 220045, Минск, Республика Беларусь). E-mail: zaikov@bsu.by.

Information about the authors

Konstantinov Stanislav V. – Ph. D. (Physics and Mathematics), Associate Professor, Senior Researcher. A. N. Sevcchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University (7, Kurchatov Str., 220045, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: svkonstantinov@bsu.by.

Komarov Fadei F. – Academician, D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Head of the Laboratory. A. N. Sevcchenko Institute of Applied Physical Problems (7, Kurchatov Str., 220045, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: komarovf@bsu.by.

Chizhov Igor V. – Postgraduate Student. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: igorchizhovwork@gmail.com.

Zaikov Valery A. – Senior Lecturer. Belarusian State University (1, Kurchatov Str., 220045, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zaikov@bsu.by.