

06

Влияние содержания Cr в покрытиях TiCrN, полученных методом вакуумно-дугового осаждения, на их фазовый состав, структуру и свойства

© А.А. Леонов¹, Ю.А. Денисова¹, В.В. Денисов¹, М.С. Сыртанов^{1,2}

¹ Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: laa-91@yandex.ru

Поступило в Редакцию 24 марта 2025 г.

В окончательной редакции 17 июня 2025 г.

Принято к публикации 8 июля 2025 г.

Покрытия TiCrN осаждались на штамповую сталь X12МФ вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом при различных значениях тока дуги хромового катода (40, 60, 80 и 100 А). Установлено, что увеличение тока дуги хромового катода приводит к повышению относительного содержания хрома в покрытиях с 0.26 до 0.52; повышению содержания фазы (Ti, Cr)N с 18.3 до 94.2%; уменьшению размера области когерентного рассеяния с $\sim 30\text{--}40$ до ~ 5 nm; повышению микродеформаций кристаллических решеток с $(0.8\text{--}1.6) \cdot 10^{-3}$ до $(10\text{--}11.1) \cdot 10^{-3}$. Покрытие состава $\text{Ti}_{0.54}\text{Cr}_{0.46}\text{N}$ обладало максимальными физико-механическими (твердость $H = 37.4$ GPa, отношение твердости и модуля упругости $H^3/E^2 = 0.30$ GPa) и триботехническими (коэффициент трения $\mu = 0.512$) характеристиками среди исследуемых покрытий.

Ключевые слова: вакуумно-дуговое осаждение, покрытия TiCrN, фазовый состав, физико-механические свойства.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.19.61150.20322

Покрытия на основе нитридов переходных металлов, такие как TiN и CrN, находят широкое применение в качестве защитных упрочняющих покрытий в различных отраслях промышленности из-за их достаточно высокой твердости и приемлемо низкого коэффициента трения, что позволяет продлевать срок службы изделий в абразивных и химически агрессивных условиях [1–3]. Однако в тех случаях, когда изделие с покрытием эксплуатируется в более жестких условиях, которые приводят к интенсивному изнашиванию, эти простые моносистемные покрытия быстро выходят из строя [4,5]. Трехкомпонентные системы, такие как TiCrN, обладают улучшенными физико-механическими и триботехническими свойствами по сравнению с моносистемными TiN и CrN, что расширяет круг их применения. Например, в работе [6] было показано, что пленка TiCrN обладала значительно лучшими триботехническими характеристиками по сравнению с TiN. Сравнивая результаты испытаний на износ при нагрузке 3 N, авторы обнаружили снижение коэффициента трения пленки TiCrN более чем в 3.5 раза, а параметра износа — более чем в 11 раз (по сравнению с TiN).

В зависимости от метода и режима синтеза покрытий/пленок TiCrN и от относительного содержания хрома формируются определенная структура и фазовый состав, что в свою очередь определяет физико-механические и триботехнические свойства покрытий/пленок и соответственно срок службы изделия с этим нанесенным покрытием/пленкой. В работе [7] пленки TiCrN получали катодно-дуговым PVD-методом. Авторы обнаружили, что при увеличении содержания

хрома в пленках TiCrN фазовый состав изменялся от кубического TiN к кубическому CrN с образованием твердых растворов замещения TiN(Cr) и CrN(Ti). Было также установлено, что пленка TiCrN с соотношением Cr/Ti = 0.587 демонстрировала более высокую износостойкость и сжимающие остаточные напряжения, чем пленки с соотношениями Cr/Ti = 0.428, 0.754, 0.923, 1.083 и 2.571. В работе [8] покрытия состава Ti–Cr–N синтезировали методом вакуумно-дугового осаждения. Авторы установили, что при увеличении концентрации хрома до 17 at.% достигалось как увеличение микротвердости до 70 %, так и снижение коэффициента трения до 50 % по сравнению с аналогичными параметрами моносистемных покрытий нитрида титана. Улучшение физико-механических свойств покрытий Ti–Cr–N авторы связывали с формированием твердого раствора (Ti,Cr)N со структурой B1 NaCl с размером областей когерентного рассеяния (ОКР) 10 nm. Исходя из отмеченного выше можно сделать вывод, что для достижения максимальных физико-механических и триботехнических характеристик необходимо оптимальное содержание Cr в покрытиях TiCrN. В связи с этим целью настоящей работы является исследование влияния относительного содержания Cr в покрытиях TiCrN, осаждаемых вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом, на их фазовый состав и параметры кристаллической структуры для выявления оптимального состава покрытия с максимальными физико-механическими и триботехническими характеристиками.

Осаждение покрытий осуществляли вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом на модерни-

зированной установке ННВ6.6-И1 [9], оснащенной двумя электродуговыми испарителями с диаметром катода 80 mm и дополнительным источником газовой плазмы (плазменный источник с накаливаемым и полым катодом „ПИНК“). В работе использовались катоды из титана (марка ВТ1-0) и хрома (чистота 99.5%). В качестве материала подложки использовали предварительно закаленную штамповую сталь Х12МФ. Образцы были предварительно отполированы и перед загрузкой в вакуумную камеру очищались в ультразвуковой ванне в бензине, а затем в ацетоне. Во время процесса осаждения держатель с образцами вращался вокруг центральной оси камеры на расстоянии 200 mm от нее со скоростью вращения 3.5 rpm, а также вокруг собственной оси. При зажигании газового разряда и приложении отрицательного потенциала смещения величиной 700 V на держатель с подложками осуществлялся нагрев до температуры около 360 °C. При достижении этой температуры поверхность подложек обрабатывалась ионами Cr в течение 2 min при отрицательном потенциале подложки 900 V, токе горения дуги хромового катода 90 A и давлении $P_{Ar} = 0.35$ Pa. Далее осаждался адгезионный слой Cr в течение 3 min при отрицательном потенциале подложки 50 V. Затем осуществлялось осаждение покрытий TiCrN в азот-аргоновой газовой смеси (90% N₂ и 10% Ar) при давлении 0.6 Pa, отрицательном потенциале 150 V и при одновременном горении дуг двух катодов Ti и Cr. Ток дуги титанового катода составлял 80 A для всех осаждаемых покрытий TiCrN, а ток дуги хромового катода варьировался и составлял 40, 60, 80, 100 A. Большой ток дуги хромового катода приводил к большей скорости роста покрытия. Для того чтобы исследуемые покрытия TiCrN были одинаковой толщины, время осаждения покрытия при 40 A составляло 95 min, при 60 A — 85 min, при 80 A — 75 min, при 100 A — 65 min. Во всех экспериментах температура поддерживалась на уровне 390–400 °C. Температура в вакуумной камере контролировалась хромель-алюмелевой термопарой, установленной в специальный держатель, который располагался в центре камеры. Для сравнительного анализа свойств покрытий наряду с покрытиями TiCrN исследовались базовые моноситридные покрытия TiN и CrN, нанесенные при аналогичных условиях, только время осаждения каждого покрытия составляло 120 min. Толщина всех исследуемых покрытий составила около 3–4 μm. Элементный состав покрытий исследовали с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора Genesis, встроенного в сканирующий электронный микроскоп SEM-515 „Philips“ (Нидерланды). Фазовый состав и параметры кристаллической структуры покрытий исследовали методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-7000S (Япония) с излучением CuK_{α} ($\lambda = 0.15405$ nm). Съемка дифрактограмм осуществлялась при следующих параметрах: шаг 0.0143°, экспозиция 21 s, интервал углов от 10 до 90°. Качественный анализ дифрактограмм проводили с использованием программы „Crystallographica Search-Match“ и баз данных ICDD (International Centre

for Diffraction Data). Количественный анализ (определение размеров ОКР, микродеформации кристаллической решетки и параметров решетки) осуществляли с использованием программы полнопрофильного анализа Powder Cell 2.4. Наноиндентирование исследуемых покрытий проводили на нанотвердометре NANO Hardness Tester NHT-S-AX-000X (Германия) с использованием пирамидки Берковича при максимальной нагрузке 25 mN. Для каждого покрытия проводилось по десять измерений. Триботехнические испытания осуществляли на трибометре TRIBOtechnic (Франция) в условиях сухого трения при возвратно-поступательном перемещении образца относительно контртела. В качестве контртела использовали шарик диаметром 6 mm из закаленной стали 100Cr6. Скорость перемещения образца в процессе испытания 25 mm/s, нагрузка на шарик 5 N, длина трека 5 mm, путь трения для покрытий TiCrN и CrN 200 m, а для покрытия TiN 50 m. Путь трения для покрытия TiN пришлось сократить, так как это покрытие интенсивно изнашивалось.

В табл. 1 представлен элементный состав исследуемых покрытий TiCrN. Из результатов видно, что при увеличении тока дуги хромового катода с 40 до 100 A происходит увеличение содержания хрома в покрытиях с 13.6 до 29.3 at.% и соответственно уменьшение содержания титана с 38.5 до 27.4 at.%. В работе было принято следующее обозначение полученных покрытий: $Ti_{1-x}Cr_xN$, где x — относительное содержание хрома, полученное из отношения содержания хрома к сумме содержания хрома и титана (rel. un.).

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы исследуемых покрытий TiCrN и моноситридных TiN и CrN. Установлено, что базовые моноситридные покрытия TiN и CrN состоят из нитрида титана (карточка ICDD 87-631) и нитрида хрома (карточка ICDD 76-2494) с ГЦК-структурой типа NaCl и преимущественной ориентацией (111). Интенсивность дифракционного пика (222) как для покрытия TiN, так и для CrN была очень низкой. Другие плоскости отражения, такие как (220) и (311), были мало различимы на дифрактограммах. Покрытия TiCrN имели трехфазную структуру с ГЦК-решетками, включающую в себя фазы TiN и CrN, которые были основными фазами в моноситридных покрытиях, и новую сформированную фазу твердого раствора замещения (Ti,Cr)N (карточка ICDD 70-2981). В покрытиях TiCrN наблюдалась такая же текстура (111), как и в моноситридных покрытиях. Из дифрак-

Таблица 1. Элементный состав исследуемых покрытий TiCrN

Образец	Содержание элемента, at.%		
	Ti	Cr	N
$Ti_{0.74}Cr_{0.26}N$	38.5	13.6	47.9
$Ti_{0.63}Cr_{0.37}N$	31.9	18.8	49.3
$Ti_{0.54}Cr_{0.46}N$	27.8	23.3	48.9
$Ti_{0.48}Cr_{0.52}N$	27.4	29.3	43.2

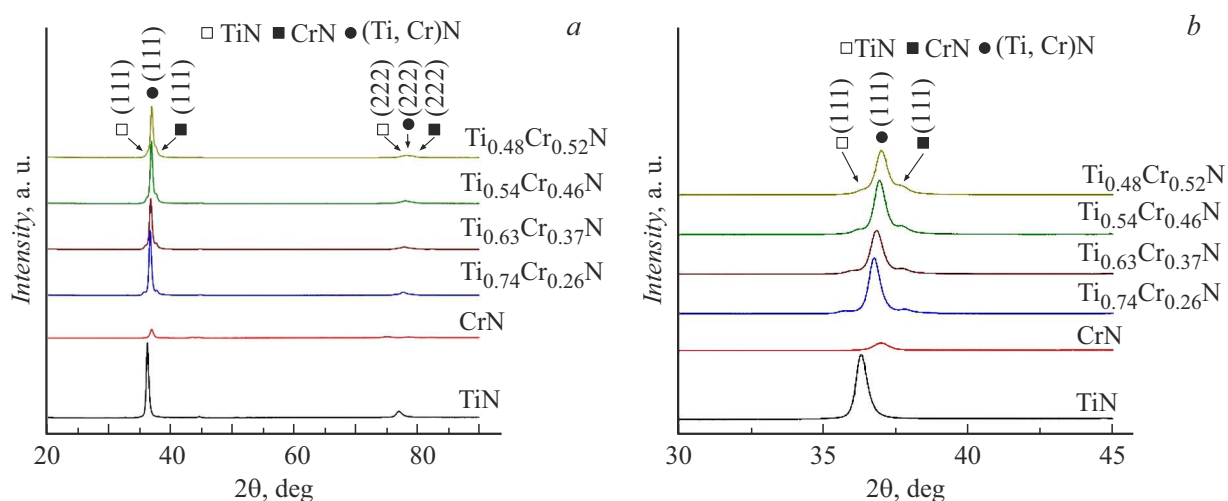


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исследуемых покрытий TiCrN и моноситридных покрытий TiN и CrN в диапазоне углов 20–90 (а) и 30–45° (b).

Таблица 2. Фазовый состав и параметры кристаллической структуры исследуемых покрытий TiCrN ($\Delta d/d$ — микродеформация кристаллической решетки)

Параметр	Фаза	Образец			
		Ti _{0.74} Cr _{0.26} N	Ti _{0.63} Cr _{0.37} N	Ti _{0.54} Cr _{0.46} N	Ti _{0.48} Cr _{0.52} N
Содержание фазы, %	(Ti,Cr)N	18.3	67.3	74.6	94.2
	TiN	78.3	13.6	—	< 1
	CrN	3.5	19.2	25.4	5.5
Размер ОКР, nm	(Ti,Cr)N	31.4	17.9	9.5	—
	TiN	39.5	5.1	—	—
	CrN	36.1	39.0	3.5	5.4
$\Delta d/d, 10^{-3}$	(Ti,Cr)N	1.6	2.9	3.3	—
	TiN	1.3	5.9	—	—
	CrN	0.8	0.4	10.1	11.1
Параметр решетки a, nm	(Ti,Cr)N	0.418	0.414	0.413	0.413
	TiN	0.424	0.425	—	—
	CrN	0.414	0.412	0.404	0.405

тограмм покрытий TiCrN видно, что увеличение относительного содержания хрома в покрытиях приводит к сдвигу пиков в направлении больших углов дифракции 2θ, т.е. к уменьшению параметра решетки покрытий. Действительно, при анализе результатов (табл. 2) можно видеть, что значения параметра решетки a фаз (Ti,Cr)N, TiN и CrN имеют тенденцию к понижению. Уменьшение параметра решетки фазы (Ti,Cr)N при увеличении относительного содержания хрома в покрытиях объясняется замещением Ti на Cr в решетке TiN, поскольку атомный радиус Cr (0.130 nm) меньше, чем у Ti (0.147 nm). Подобный эффект смещения пиков в сторону больших углов в покрытиях TiCrN при увеличении относительного содержания хрома наблюдали в работе [10], и авторы связывали его с интенсивным образованием твердого раствора (Ti,Cr)N. Из табл. 2 видно, что увеличение

относительного содержания хрома в покрытиях TiCrN приводит к повышению содержания фазы (Ti,Cr)N с 18.3 до 94.2%. Кроме того, из дифрактограмм покрытий TiCrN (рис. 1) видно, что увеличение относительного содержания хрома приводит к уширению дифракционных пиков и снижению их интенсивности, что свидетельствует об уменьшении размера ОКР. Из табл. 2 видно, что размер ОКР снижается с ~ 30–40 до ~ 5 nm. Повышение тока дуги хромового катода не только приводит к увеличению содержания Cr в покрытиях TiCrN, но и способствует более интенсивной ионной бомбардировке поверхности осаждаемого покрытия, что инициирует измельчение структуры покрытия, повышение плотности дефектов и увеличение сжимающих напряжений в покрытии [11]. Так, из табл. 2 видно, что увеличение тока дуги привело к повышению микродеформации кристал-

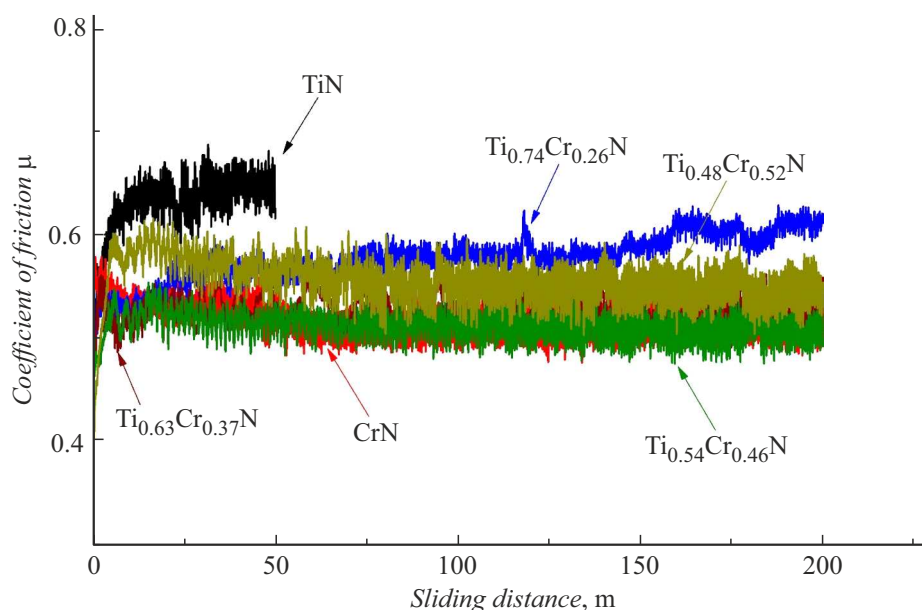


Рис. 2. Кривые изменения коэффициента трения (μ) в зависимости от пути трения.

лической решетки ($\Delta d/d$) фаз: (Ti, Cr)N — с $1.6 \cdot 10^{-3}$ до $3.3 \cdot 10^{-3}$; TiN — с $1.3 \cdot 10^{-3}$ до $5.9 \cdot 10^{-3}$; CrN — с $0.8 \cdot 10^{-3}$ до $11.1 \cdot 10^{-3}$.

Физико-механические свойства покрытий исследовались путем наноиндентирования. С помощью специализированного программного обеспечения были установлены значения твердости (H) и модуля упругости (E) (табл. 3). Соотношения твердости и модуля упругости (H/E и H^3/E^2) исследуемых покрытий были рассчитаны и также приведены в табл. 3. Из табл. 3 видно, что минимальную твердость 23.8 GPa среди исследуемых покрытий имело монокристаллическое покрытие CrN. Покрытие состава $\text{Ti}_{0.54}\text{Cr}_{0.46}\text{N}$ имело максимальную твердость 37.4 GPa среди исследуемых покрытий, что на 21 и 57 % выше, чем у монокристаллических покрытий TiN и CrN соответственно. Повышенная твердость покрытия состава $\text{Ti}_{0.54}\text{Cr}_{0.46}\text{N}$ среди исследуемых TiCrN обусловлена уменьшенным размером ОКР и повышенными значениями микродеформации [12].

Считается, что соотношение H/E характеризует способность поверхности сопротивляться упругим деформациям до разрушения, а соотношение H^3/E^2 — сопротивляться пластической деформации при нагруженном контакте [13]. Покрытия с высокими значениями соотношения H^3/E^2 могут иметь более высокую устойчивость к разрушению, что обусловлено высокой несущей способностью, а не присущей прочностью [13]. Из табл. 3 видно, что покрытие $\text{Ti}_{0.54}\text{Cr}_{0.46}\text{N}$ с максимальной твердостью обладает и самым высоким значением H^3/E^2 как среди покрытий TiCrN других составов, так и по сравнению с монокристаллическими покрытиями TiN и CrN. Вероятно, состав покрытия $\text{Ti}_{0.54}\text{Cr}_{0.46}\text{N}$ является оптимальным как по соотношению элементов Ti и Cr, так и по содержанию кристаллических фаз.

На рис. 2 показаны кривые изменения коэффициента трения (μ) в зависимости от пути трения. В начальный период испытаний на сухое трение ($\sim 0\text{--}25\text{ м}$) кривые μ исследуемых покрытий TiCrN, TiN и CrN резко набирали значения до стабильного состояния. Исключением являлась кривая μ покрытия состава $\text{Ti}_{0.74}\text{Cr}_{0.26}\text{N}$, для которой после 150 м испытания наблюдалось скачкообразное повышение значения μ . Согласно исследованию [14], процесс трения покрытий можно разделить на две стадии: стадия приработки и стадия установившегося состояния. Кроме того, в работе [15] был описан начальный период стадии приработки и сообщалось, что быстрое изменение коэффициента трения указывает на начало износа покрытия. Из рис. 2 и табл. 3 видно, что максимальное значение коэффициента трения имело монокристаллическое покрытие TiN (0.631), а минимальное значение (0.512) — покрытие состава $\text{Ti}_{0.54}\text{Cr}_{0.46}\text{N}$, которое обладало максимальными физико-механическими характеристиками. Важно отметить, что полученные значения коэффициентов трения исследуемых покрытий значительно ниже значения μ для исходной стали X12МФ, которое составляло 0.762.

Таким образом, проведенные исследования показали, что варьирование содержания хрома оказывает существенное влияние на фазовый состав, параметры кристаллической структуры, физико-механические и триботехнические свойства покрытий $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$. Состав покрытия $\text{Ti}_{0.54}\text{Cr}_{0.46}\text{N}$ является оптимальным как по соотношению элементов Ti и Cr, так и по содержанию кристаллических фаз, а также имеет сниженный размер ОКР и повышенные значения микродеформации, что в совокупности обеспечивает максимальные физико-механические и триботехнические характеристики как среди исследуемых покрытий TiCrN других составов,

Таблица 3. Результаты физико-механических и триботехнических свойств исследуемых покрытий (твердость H , модуль упругости E , отношение твердости и модуля упругости — H/E и H^3/E^2 , коэффициент трения μ)

Образец	H , GPa	E , GPa	H/E	H^3/E^2 , GPa	μ
TiN	30.8 ± 2.9	373.1 ± 34.5	0.08	0.21	0.631
CrN	23.8 ± 1.6	287.3 ± 9.8	0.08	0.16	0.519
Ti _{0.74} Cr _{0.26} N	31.6 ± 1.1	381.6 ± 6.6	0.08	0.22	0.577
Ti _{0.63} Cr _{0.37} N	32.6 ± 2.7	377.7 ± 42.8	0.09	0.24	0.530
Ti _{0.54} Cr _{0.46} N	37.4 ± 2.2	414.4 ± 25.1	0.09	0.30	0.512
Ti _{0.48} Cr _{0.52} N	32.2 ± 0.4	364.7 ± 7.7	0.09	0.25	0.556

так и по сравнению с моносистемными покрытиями TiN и CrN.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ по теме № FWRM-2025-0001.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.И. Меньшаков, Д.Р. Емлин, Письма в ЖТФ, **47** (10), 35 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.10.50971.18646 [A.I. Men'shakov, D.R. Emlin, Tech. Phys. Lett., **47**, 511 (2021). DOI: 10.1134/S1063785021050254].
- [2] T. Narayana, S.S. Saleem, Trib. Int., **193**, 109348 (2024). DOI: 10.1016/j.triboint.2024.109348
- [3] A. Vorontsov, A. Filippov, N. Shamarin, E. Moskvichev, O. Novitskaya, E. Knyazhev, Yu. Denisova, A. Leonov, V. Denisov, S. Tarasov, Metals, **12** (10), 1746 (2022). DOI: 10.3390/met12101746
- [4] A. Filippov, A. Vorontsov, N. Shamarin, E. Moskvichev, O. Novitskaya, E. Knyazhev, Yu. Denisova, A. Leonov, V. Denisov, S. Tarasov, Metals, **12** (12), 2046 (2022). DOI: 10.3390/met12122046
- [5] A.A. Leonov, Yu.A. Denisova, V.V. Denisov, M.S. Syrtanov, A.N. Shmakov, V.M. Savostikov, A.D. Teresov, Coatings, **13** (2), 351 (2023). DOI: 10.3390/coatings13020351
- [6] G. Mendoza-Leal, C. Hernandez-Navarro, J. Restrepo, M. Flores-Martinez, E. Rodríguez, E. García, MRS Adv., **3**, 3675 (2018). DOI: 10.1557/adv.2018.605
- [7] S. Mohapatra, M.-S. Oh, Appl. Sci., **15** (5), 2466 (2025). DOI: 10.3390/app15052466
- [8] О.И. Посылкина, С.Д. Латушкина, И.А. Сечко, А.А. Возняковский, Е.А. Богачева, ЖТФ, **95** (2), 276 (2025). DOI: 10.61011/JTF.2025.02.59719.296-24 [O.I. Posylkina, S.D. Latushkina, I.A. Sechko, A.A. Vozniakovskii, E.A. Bogacheva, Tech. Phys., **70** (2), 255 (2025). DOI: 10.61011/TP.2025.02.60822.296-24].
- [9] В.М. Савостиков, Ю.А. Денисова, В.В. Денисов, А.А. Леонов, С.В. Овчинников, М.В. Савчук, Изв. вузов. Физика, **64** (12), 43 (2021). DOI: 10.17223/00213411/64/12/43 [V.M. Savostikov, Yu.A. Denisova, V.V. Denisov, A.A. Leonov, S.V. Ovchinnikov, M.V. Savchuk, Russ. Phys. J., **64**, 2219 (2022). DOI: 10.1007/s11182-022-02580-x].
- [10] K.H. Lee, C.H. Park, Y.S. Yoon, J.J. Lee, Thin Solid Films, **385** (1-2), 167 (2001). DOI: 10.1016/S0040-6090(00)01911-8
- [11] C.X. Tian, Ch. Zou, Z.S. Wang, B. Yang, D.J. Fu, V.O. Pelenovich, A. Tolstogousov, Int. J. Nanosci. Nanotechnol., **16** (4), 259 (2020). https://www.ijnnonline.net/article_47980.html
- [12] А.Д. Погребняк, В.М. Береснев, О.В. Бондар, Я.О. Кравченко, Б. Жоллыбеков, А.И. Купчишин, Письма в ЖТФ, **44** (3), 25 (2018). DOI: 10.21883/PJTF.2018.03.45575.16826 [A.D. Pogrebnjak, V.M. Beresnev, O.V. Bondar, Ya.O. Kravchenko, B. Zhollybekov, A.I. Kupchishin, Tech. Phys. Lett., **44** (2), 98 (2018). DOI: 10.1134/S1063785018020098].
- [13] B.D. Beake, Surf. Coat. Technol., **442**, 128272 (2022). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128272].
- [14] H.M. Cao, X. Zhou, X.Y. Li, K. Lu, Trib. Int., **115**, 3 (2017). DOI: 10.1016/j.triboint.2017.05.027].
- [15] C.D. Rivera-Tello, E. Broitman, F.J. Flores-Ruiz, J. Perez-Alvarez, M. Flores-Jiménez, O. Jiménez, M. Flores, Coatings, **10** (3), 263 (2020). DOI: 10.3390/coatings10030263