

УДК 621.793.1

**Properties, composition and structure of multilayer gradient (Zr,Nb)N coatings prepared by vacuum arc deposition method**

**Свойства, состав и структура многослойных градиентных (Zr,Nb)N-покрытий, полученных вакуумно-дуговым методом**

*O. V. Krysina* \*, *N. A. Prokopenko*, *Y. F. Ivanov*,  
*V. V. Shugurov*, *O. S. Tolkachev*, *E. A. Petrikova*

*O. В. Крысина* \*, *Н. А. Прокопенко*, *Ю. Ф. Иванов*,  
*В. В. Шугуров*, *О. С. Толкачев*, *Е. А. Петрикова*

Institute of High Current Electronics, SB RAS, Akademichesky Avenue 2/3, Tomsk, 634055, Russia

\* krysina\_82@mail.ru

Институт сильноточной электроники СО РАН, Россия, 634055, Томск, пр. Академический, 2/3

\* krysina\_82@mail.ru

#### ABSTRACT

This paper presents the results of synthesis of the multilayer gradient (Zr,Nb)N coatings, synthesized by the vacuum-arc deposition at the evaporation of (Zr and Nb) pure metal cathodes. The niobium concentration gradient through the thickness was obtained by varying the arc current with a niobium cathode in the range of 80–150 A under the constant pressure of the working argon-nitrogen gas mixture and constant current of arc discharge with a zirconium cathode. The formed gradient coatings were studied by SEM, TEM, XRD analysis, micro- and nanoindentation, and tribological measurements. It was found, that the synthesized coatings have high hardness of up to 36.2 GPa, relatively low Young's modulus of 222 GPa, relatively high H/E ratio of  $\approx 0.2$ , high degree of elastic recovery of 69%, low arithmetic average surface roughness of 0.03  $\mu\text{m}$ , low friction coefficient of 0.31, and relatively low wear rate of  $1.3 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ . The coatings have a multiphase and multilayer nanocrystalline structure with alternation of layers with higher and lower niobium concentration. The multilayer gradient (Zr,Nb)N coating consists mainly of the ZrN crystallites with a cubic crystal lattice, and  $\text{Zr}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{N}$ , Nb, NbN crystallites with the volume fraction of up to 23% and 3% of crystallites of the following phases:  $\text{Nb}_2\text{N}$ ,  $\text{Nb}_4\text{N}_3$ ,  $\text{ZrN}_{0.28}$ ,  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , and  $\text{ZrO}_2$ .

#### KEYWORDS

Vacuum-arc deposition; nitride coatings; (Zr,Nb)N; multilayer structure; nanosized crystallites; concentration gradient.

#### АННОТАЦИЯ

Представлены результаты осаждения многослойных градиентных (Zr,Nb)N-покрытий, синтезированных вакуумно-дуговым методом при испарении катодов чистых металлов (Zr и Nb). Градиент концентрации ниобия по толщине получали варьированием тока дугового разряда с ниобиевым катодом в диапазоне 80-150 А при постоянном давлении рабочей смеси газов аргон-азот и постоянном токе дугового разряда с циркониевым катодом. Полученные градиентные (Zr,Nb)N-покрытия были исследованы с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, методом рентгеноструктурного анализа, микро- и наноиндентацией, трибологическими измерениями. Выявлено, что полученные покрытия обладают высокой твердостью (до 36,2 ГПа), относительно низким модулем Юнга (222 ГПа), относительно высоким индексом пластичности ( $\approx 0,2$ ), высокой степенью упругого восстановления (69%), низкой среднеарифметической шероховатостью поверхности (0,03 мкм), низким коэффициентом трения (0,31), относительно низким параметром износа ( $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$ ). Покрытия имеют многофазную многослойную нанокристаллическую структуру, где чередуются слои с большим и меньшим содержанием ниобия. Многослойные градиентные (Zr,Nb)N-покрытия состоят преимущественно из кристаллитов ZrN с кубической кристаллической решеткой. Выявлено присутствие кристаллитов следующих фаз:  $\text{Zr}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{N}$ , Nb, NbN, с общей объемной долей до 23% и малым (в пределах 3%) количеством кристаллитов фаз  $\text{Nb}_2\text{N}$ ,  $\text{Nb}_4\text{N}_3$ ,  $\text{ZrN}_{0.28}$ ,  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}_2$ .

#### КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Вакуумно-дуговое осаждение; нитридные покрытия; (Zr,Nb)N; многослойная структура; наноразмерные кристаллиты; градиент концентрации.

## Введение

Для увеличения срока службы и улучшения эксплуатационных свойств инструмента, деталей и различных изделий промышленного применения достаточно сформировать на их рабочей поверхности относительно тонкое защитное покрытие (1–10 мкм) вакуумными методами нанесения (PVD – physical vapor deposition), такими как магнетронное распыление или вакуумно-дуговое осаждение покрытий [1, 2].

Вакуумно-дуговой метод осаждения отличается высокой скоростью роста покрытий и высокой степенью ионизации плазмы, высокой энергией ионов, бомбардирующих подложку и растущее покрытие. Этот метод позволяет наносить широкий спектр материалов, в том числе металлы, карбиды, оксиды, нитриды, карбонитриды и др. Покрытия, сформированные с его помощью, обладают высокой адгезионной прочностью с подложкой, плотной относительно мелкодисперсной структурой и рядом других положительных характеристик.

Помимо широко известных бинарных систем типа Ti–N, Zr–N, Cr–N и др., PVD-методами можно получать трех- и более элементные системы. Тройные нитридные покрытия на основе переходных металлов (Ti, Zr, Cr и др.) вызывают большой интерес для получения структур с различными механическими и трибологическими свойствами, например, покрытия таких систем, как Zr–Si–N [3], Ti–Cr–N [4], Ti–Al–N [5], Al–Si–N [6], Zr–Nb–N [7] и др. Однако, синтез нитридных покрытий со стехиометрическим составом уменьшает их адгезионную прочность с подложкой из-за наличия высоких сжимающих напряжений, которые могут привести к разрушению покрытия.

Одним из решений данной проблемы может быть нанесение многослойных покрытий с чередующимися мягкими и твердыми слоями [8]. Так в работе [9] было показано, что нанесение многослойного покрытия TiN/Ti приводит к увеличению износостойкости и твердости по сравнению с однослойным TiN-покрытием за счет уменьшения размера зерен, формируемых данное покрытие.

Другим решением является синтез градиентных покрытий или, другими словами, покрытий с переменным элементным составом

по толщине. Градиент концентрации элементов можно получить, например, за счет изменения содержания азота в формируемом покрытии на основе титана и его нитридов [9]. Это позволило на >90 % уменьшить скорость эрозии песком многослойного покрытия с градиентным изменением количества азота по толщине по сравнению с многослойным и однослойным покрытием. В [10] было выявлено, что градиентные покрытия CrN<sub>x</sub> с переменной по толщине концентрацией азота, обладают пониженным коэффициентом трения, высокой твердостью и повышенной адгезией к подложке по сравнению с гомогенными CrN-покрытиями. Подобный эффект наблюдался для градиентных покрытий Ti(C,N) [11]. Авторы [12, 13] получили TiCN-покрытия с градиентом концентрации углерода и азота по толщине покрытия вакуумно-дуговым методом. В оптимальных режимах покрытия обладали низким коэффициентом трения до 0,21, высокой адгезией к подложке (критическая нагрузка до 37 Н).

Также возможно варьировать концентрацию металлических элементов по толщине синтезируемого покрытия. Например, в [14] градиентные покрытия Ti–Cr–N получали при изменении плотности потоков с испаряемых дугой хромового и титанового катодов. Полученные градиентные покрытия показали значительное уменьшение внутренних остаточных напряжений в покрытии по сравнению с покрытиями с постоянным по объему составом. В [15] в покрытиях AlCrSiN переменной по толщине была концентрация кремния, что повлияло на основные свойства покрытия: увеличилась твердость до 33 ГПа, уменьшился модуль Юнга до 326 ГПа, увеличилась адгезия к подложке, улучшились трибологические свойства.

Возможность изменения элементного и фазового состава по толщине растущего слоя (переход к градиентным покрытиям) при использовании ионно-плазменных методов осаждения позволяет получить требуемые характеристики защитных покрытий: высокую твердость, высокую адгезионную прочность, износ- и коррозионную стойкость. Это подтверждают приведенные выше примеры градиентных покрытий по сравнению с гомогенными по составу покрытиями аналогичного элементного состава.

Цель данной работы – получение вакуумно-дуговым методом градиентных покрытий (Zr,Nb)N, синтезированных при совмещении плазменных потоков с разной плотностью ионного тока, и детальное исследование их структуры, фазового состава, механических и трибологических свойств.

### 1. Экспериментальное оборудование и методы диагностики

Все работы по напылению градиентных покрытий были проведены на ионно-плазменной установке «КВИНТА», которая была разработана и создана в Институте сильноточной электроники СО РАН (ИСЭ СО РАН, г. Томск, Россия) [16, 17]. Стоит отметить, что данное оборудование позволяет проводить ионно-плазменное травление поверхности материалов и изделий, азотирование протяженных слоев на титановых и стальных подложках в плазме дуговых разрядов низкого давления, осаждение слоев и покрытий вакуумно-дуговым методом [17]. Все процессы можно проводить в автоматическом режиме по технологической карте [16]. Нанесение покрытий проводится из плазмы дуговых разрядов низкого давления при вакуумно-дуговом испарении катодов в режиме без или с плазменным ассистированием [18]. Синтез покрытий велся при вакуумно-дуговом испарении двух катодов: циркониевого, который был изготовлен из циркониевого сплава Zr–2,5 вес.% Nb, и ниобиевого – из сплава ниобия состава 99,8 вес.% Nb.

Источниками металлической плазмы служили: модернизированный электродуговой испаритель ДИ100 с ниобиевым катодом диаметром 100 мм и электродуговой испаритель ДИ80 с циркониевым катодом диаметром 80 мм [16]. С целью сепарации потока металлической плазмы от капельной фазы на электродуговом испарителе ДИ80 был установлен магнитный фильтр или плазмовод. Он является частью тороида с углом поворота  $120^\circ$ , сделан из немагнитного материала и имеет водоохлаждаемые стенки [19].

Источником газоразрядной плазмы служил плазмогенератор протяженной конструкции на основе несамостоятельного дугового разряда с накаливаемым и полым катодом [16], разработанный в ИСЭ СО РАН [20]. Если в качестве рабочей смеси выступает инертный

газ (аргон), генерируемую плазму можно использовать для ионно-плазменного травления поверхности подложек при приложении отрицательного напряжения смещения к подложкам (0,1–1 кВ) [21]. Такую обработку можно проводить, например, для нагрева, очистки и активации поверхности перед нанесением покрытий. Если в состав рабочей газовой смеси входит газ, образующий соединения (азот, кислород, ацетилен и др.), то источник газовой плазмы можно использовать для реализации режима плазменно-ассистированного осаждения покрытий. Ранее [18, 22] авторами данной статьи было показано, что параметрами источника газовой плазмы с накаленным и полым катодом при его одновременной работе с источником металлической плазмы можно регулировать долю ионов газа в газо-металлической плазме, тем самым контролируя состав и свойства формируемых покрытий.

Перед нанесением основного градиентного покрытия на подложку был осажден адгезионный слой из Zr толщиной  $\approx 100\text{--}200$  нм в аргоновой среде и ZrN подслоем толщиной  $\approx 100\text{--}150$  нм при испарении только Zr–2,5 вес.% Nb катода.

Нанесение градиентного (Zr,Nb)N-покрытия осуществлялось в газовой смеси аргон-азот при общем давлении  $p = 0,2$  Па; парциальное давление азота составило  $p_{N_2} = 0,1$  Па. Ток разряда дугового испарителя с циркониевым катодом оставался неизменным на протяжении всего процесса и был равен  $I_{Zr} = 150$  А. Данные параметры были выбраны на основе ранее полученных результатов по нанесению однослойных покрытий на основе ZrN с различной концентрацией ниобия с постоянным составом по толщине [23].

Градиент концентрации металлического элемента (Nb) по толщине (Zr,Nb)N-покрытия контролировался плотностью ионного тока ( $0,7\text{--}1,9$  мА/см<sup>2</sup>) при испарении ниобиевого катода вакуумной дугой [24], ток разряда изменялся в пределах  $I_{Nb} = 80\text{--}150$  А. Изменение тока разряда с ниобиевым катодом происходило ступенчато, т.е. каждые 4 мин ток разряда с Nb катодом автоматически увеличивался на 5 А.

Материал подложек был следующий: твердый сплав WC-8%Co ( $HV_{0,5} = 13,5$  GPa) и

технически чистый титан марки Grade 2 ( $HV_{0,5} = 2,2$  GPa). Твердосплавные образцы с покрытиями использовались для получения изображений поверхности и поперечных сколов, проведения исследований элементного и фазового состава, механических и трибологических свойств синтезированных покрытий; титановые образцы с нанесенными покрытиями использовались для проведения исследований методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Образцы крепились на подложкодержателе в центре рабочей камеры на расстоянии  $\approx 300$  мм от выходных апертур всех плазменных источников. Скорость вращения подложкодержателя составила  $\approx 3$  об/мин.

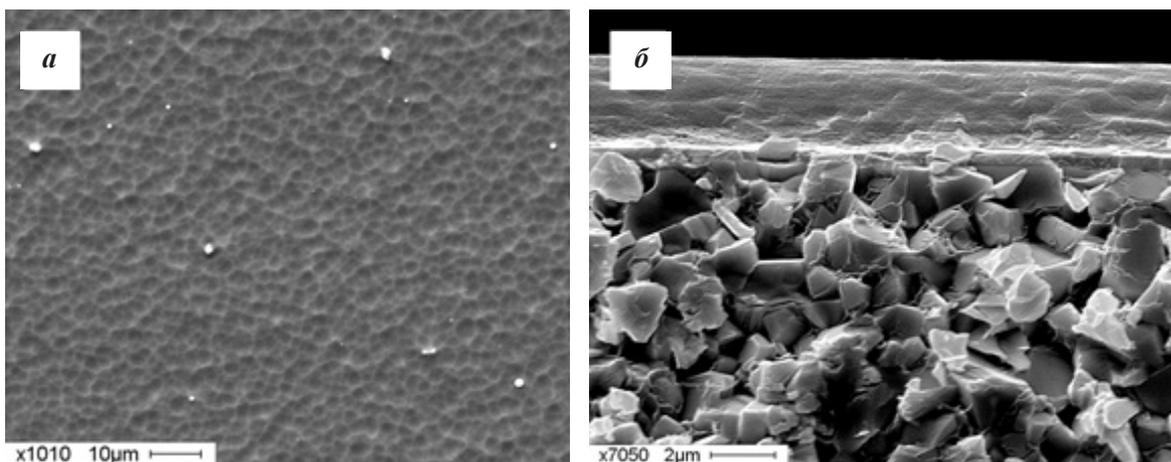
Свойства покрытий исследовались на следующем оборудовании: микровизор металлографический  $\mu$ Vizo-MET-221 (ЛОМО, Россия); сканирующий электронный микроскоп Philips SEM-515 с микроанализатором EDAX ECON IV (Нидерланды); рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000 (Япония); микротвердомер ПМТ-3 (ЛОМО, Россия); ультрамикротестер Shimadzu DUH-211 (Япония); трибометр Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester (TRIBOtechnic, Франция); контактный профилометр (TRIBOtechnic, Франция); прибор для измерения толщины пленок и покрытий Calotest CAT-S-0000 (CSEM,

Швейцария); просвечивающий электронный дифракционный микроскоп JEOL JEM-2100 F (Япония).

## 2. Результаты полученных экспериментов и их обсуждение

Градиентные покрытия  $(Zr,Nb)N$  толщиной 3–4 мкм не имели явных дефектов в виде отколов и отслоений, что подтверждают изображения поверхности и поперечных сколов покрытий на твердосплавной подложке, полученные с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 1). На поверхности присутствуют макрочастицы размером 0,1–1 мкм (рис. 1, а), по составу принадлежащие ниобию, при испарении которого не было применено фильтрации плазменного потока от капельной фракции. На изображении скола (рис. 1, б) видно, что  $(Zr,Nb)N$ -покрытие имеет многослойную структуру, столбчатая структура не выявляется.

Так как покрытие имеет на поверхности и в объеме лишь небольшое количество макрочастиц из-за применения тугоплавкого ниобия ( $T_m = 2468$  °С) и магнитной фильтрации потока циркониевой плазмы, то параметры шероховатости синтезированных покрытий (табл. 1) практически не отличаются от исходных параметров шероховатости подложки из WC-8%Co ( $R_a = 0,03$  мкм;  $R_z = 0,26$  мкм).



**Рис. 1.** РЭМ-изображение: а – поверхности; б – поперечного скола для градиентного  $(Zr,Nb)N$ -покрытия на подложке из WC-8%Co

**Fig. 1.** SEM-image: а – of surface; б – of cross-section for gradient  $(Zr,Nb)N$  coating on WC-8%Co substrate

Трибологические измерения были сделаны при следующих параметрах: контроллер – SiC-шарик диаметром 6 мм, нагрузка 5 Н, радиус трека 3 мм, линейная скорость 25 мм/с, пройденная шариком дистанция 600 м. Результаты трибологических тестов, проведенных на 3 образцах, показали, что градиентное покрытие системы Zr–Nb–N обладает меньшим коэффициентом трения (табл. 1) по сравнению с ZrN- и (Zr,Nb)N-покрытиями с неизменным элементным составом по толщине [23], у которых он равен 0,63 и 0,43 соответственно. Параметр износа при переходе к градиентному дизайну (Zr,Nb)N-покрытия значительно уменьшился (табл. 1) – в 7 раз, по сравнению с параметром износа (Zr,Nb)N-покрытия с одинаковой концентрацией ниобия по объему, равной 9,8 ат.% [23]. Это говорит о том, что покрытия с градиентной структурой имеют высокую износостойкость и могут применяться в качестве защитных от износа покрытий на твердосплавных и стальных деталях и изделиях.

Исследования, проведенные с помощью метода наноиндентации при разных нагрузках на индентер в диапазоне 30–100 мН, показали, что градиентное покрытие (Zr,Nb)N обладает высокой твердостью (до 36,2 ГПа), относительно низким модулем упругости (200–350 ГПа) (табл. 2). Отношение Н/Е или индекс пластичности, характеризующий стабильность материала к упругой деформации разрушения, может использоваться для оценки износостойкости покрытий [25]. Индекс пластичности Н/Е у твердых и сверхтвердых покрытий должен быть равен  $\approx 0,1$  и более [26]. Синтезированные градиентные (Zr,Nb)N-покрытия характеризуются индексом пластичности  $\geq 0,1$  (табл. 2). Стоит отметить, что при увеличении нагрузки на индентер с 30 до 100 мН наблюдается характерное уменьшение нанотвердости с 36,2 до 34,0 ГПа. Покрытия имеют высокую степень упругого восстановления  $> 50\%$ , которая при нагрузке 30 мН достигает 69%.

Таблица 1  
Table 1

**Параметры шероховатости и трибологические свойства градиентных (Zr,Nb)N-покрытий, полученных вакуумно-дуговым методом**

**Roughness parameters and tribological properties of gradient (Zr,Nb)N coatings deposited by the vacuum-arc method**

Шероховатость $R_a$ , мкм / Roughness $R_a$ , $\mu\text{m}$	Шероховатость $R_z$ , мкм / Roughness $R_z$ , $\mu\text{m}$	Коэффициент трения, $\mu$ / Friction coefficient $\mu$	Параметр износа $V$ , $\cdot 10^{-6} \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$ / Wear rate $V$ , $\cdot 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$
0,03	0,34	0,31	1,30

Таблица 2  
Table 2

**Измеренные методом наноиндентации свойства градиентных (Zr,Nb)N-покрытий**

**Properties of gradient (Zr,Nb)N obtained by nanoindentation method**

Нагрузка $P_n$ , мН / Load $P_n$ , mN	Твердость HV, ГПа / Hardness HV, GPa	Модуль Юнга E, ГПа / Young's modulus E, GPa	Индекс пластичности Н/Е / Plasticity index Н/Е	Степень упругого восстановления W, % / Elastic recovery W, %
30	36,2	222	0,16	69
50	35,3	348	0,10	59
100	34,0	317	0,10	59

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что градиентное (Zr,Nb)N-покрытие является многофазным (рис. 2, табл. 3). Основной фазой является ZrN с кубической кристаллической решеткой (77,1 вес.%). Также в покрытии присутствуют кристаллиты  $Zr_{0,5}Nb_{0,5}N$  с кубической кристаллической решеткой (12,5 вес.%), Nb с кубической кристаллической решеткой (9,7 вес.%) и NbN с гексагональной кристаллической решеткой (0,8 вес.%).

Параметр решетки для кристаллитов ZrN в (Zr,Nb)N-покрытии равен  $a = 4,5928 \text{ \AA}$  (табл. 3), что меньше, чем параметр кристаллической решетки ZrN-покрытия с постоянным по толщине составом ( $a = 4,6000 \text{ \AA}$ ) [23]. Уменьшение параметра кристаллической решетки, как и в случае (Zr,Nb)N-покрытия с постоянным по толщине составом ( $a = 4,5842 \text{ \AA}$ ), объясняется замещением атомов циркония ниобием (радиус атома ниобия составляет 146 пм, радиус атома циркония – 160 пм) [23].

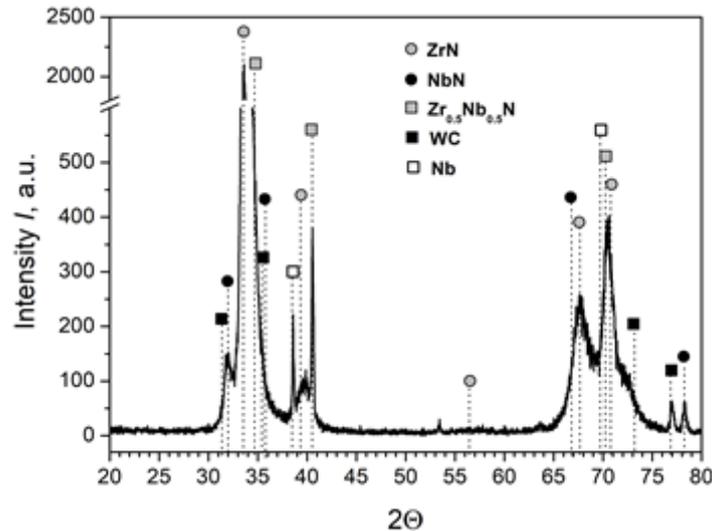


Рис. 2. Участок рентгенограммы градиентного покрытия (Zr,Nb)N, синтезированного на твердосплавной подложке из WC-8%Co

Fig. 2. XRD pattern of the gradient (Zr,Nb)N coating formed on the WC-8%Co substrate by vacuum-arc deposition method

Таблица 3  
Table 3

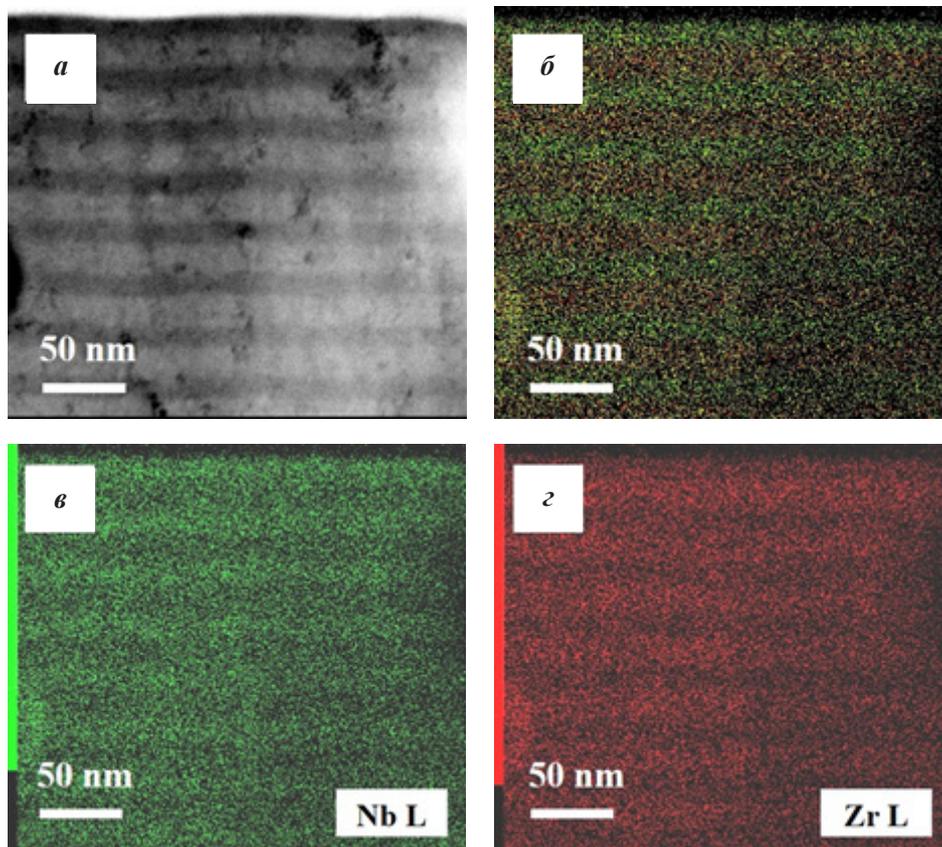
Результаты рентгеноструктурного анализа градиентного покрытия (Zr,Nb)N, осажденного вакуумно-дуговым методом

The XRD results for the gradient (Zr,Nb)N coating formed on the WC-8%Co substrate by vacuum-arc deposition method

Обнаруженные фазы, тип кристаллической решетки / Observed phases, type of crystal lattice	Содержание фаз, вес.% / Phase fraction, wt.% /	Параметры решетки, Å / Parameter of lattice, Å	Размер ОКР, нм / CRS size, nm	Величина деформации кристаллической решетки $\Delta d/d, \cdot 10^{-3}$ / Crystal lattice distortion $\Delta d/d, \cdot 10^{-3}$
ZrN, кубическая	77,1	$a = 4,5928$	16,98	6,396
$Zr_{0,5}Nb_{0,5}N$ , кубическая	12,5	$a = 4,4484$	—	—
Nb, кубическая	9,7	$a = 3,2958$	13,05	3,230
NbN, гексагональная	0,8	$a = 2,9027$ $c = 2,7923$	—	—

Методом просвечивающей электронной микроскопии в сканирующем режиме (STEM) в характеристическом рентгеновском излучении атомов Nb и Zr были получены изображения градиентного (Zr,Nb)N-покрытия в поперечном сечении (рис. 3). Видно, что покрытие является слоистым и имеет переменный химический состав: темные слои (рис. 3, б, в) обогащены атомами циркония, светлые слои (рис. 3, б, г) – атомами ниобия. Толщина слоев, обогащенных Nb, изменяется в диапазоне  $h_1 = 11,4\text{--}14,2\text{ нм}$ , толщина слоев, обогащенных Zr, изменяется в пределах  $h_2 = 15,9\text{--}18,8\text{ нм}$ . Увеличение толщины слоев происходит от границы с подложкой к верхней границе вслед-

ствие увеличения скорости роста (Zr,Nb)N при увеличении тока дугового разряда с ниобиевым катодом. Такая структура связана с особенностями напылительной системы: 1) электродуговые испарители с Zr и Nb катодами располагаются на противоположных стенках камеры; 2) образцы закреплены на одной из сторон подложкодержателя; т.е. в процессе роста покрытия существует ситуация, когда экранируется поток циркониевой или ниобиевой плазмы на образцы. Вследствие этого, покрытие имеет слоистую структуру и состоит из чередующихся нанослоев с большей концентрацией ниобия или циркония.

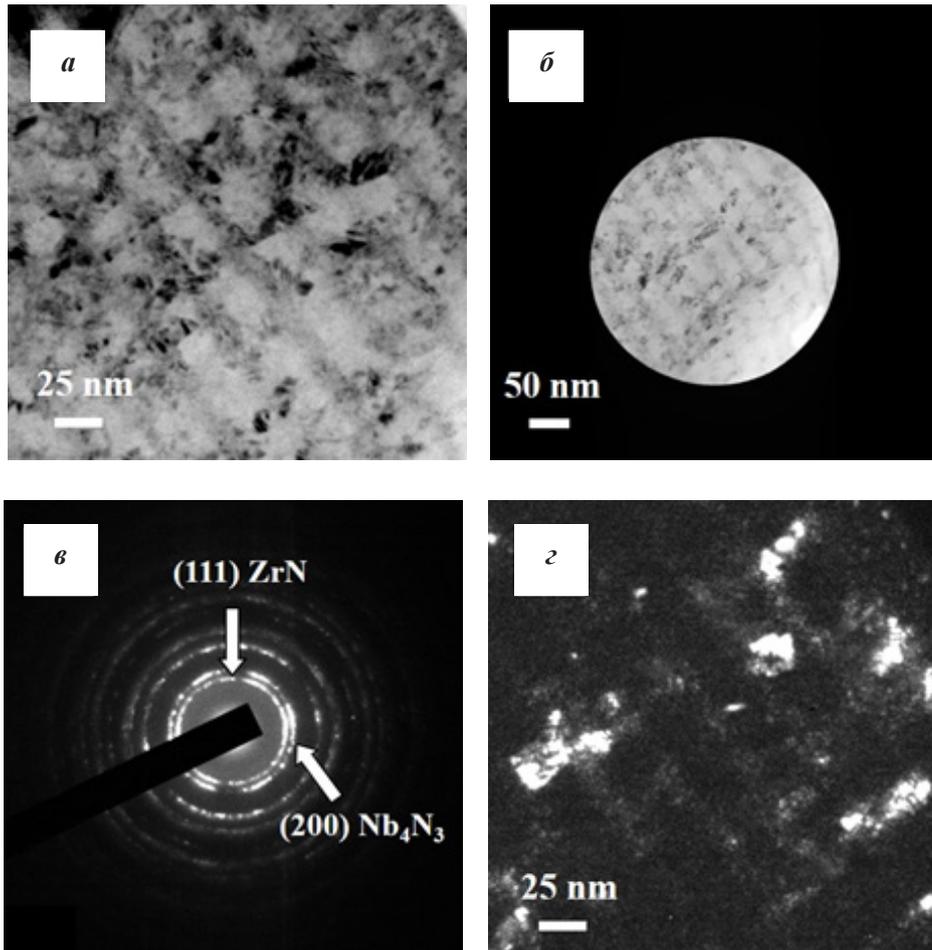


**Рис. 3.** а – STEM-изображение участка градиентного покрытия (Zr,Nb)N; б – изображение, полученное в результате наложения изображений в и г; в, г – изображения, полученные в характеристическом рентгеновском излучении атомов Nb и Zr соответственно. Анализ проведен с участка покрытия в приповерхностной области на расстоянии около 4 мкм от подложки

**Fig. 3.** а – STEM-image of the gradient (Zr,Nb)N coating; б – image obtained in the result of v and g images sum; в, г – images obtained in the x-ray characteristic irradiation of Nb and Zr atoms, respectively. The analysis is carried out from surface region of the coatings on a 4  $\mu\text{m}$  distance from substrate

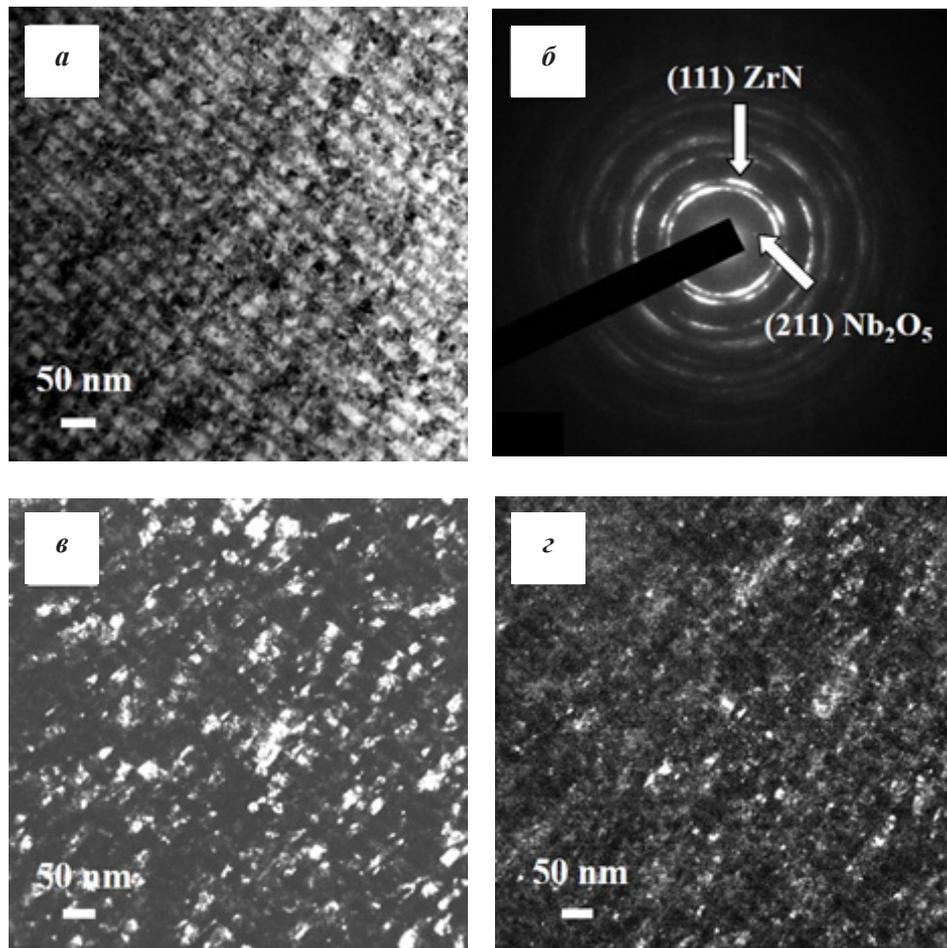
На светлопольных и темнопольных изображениях, полученных ПЭМ-методом, также четко видна многослойная структура (Zr,Nb)N-покрытия (рис. 4, а, б, г и рис. 5, а, в, г). Видно, что в пределах одного слоя кристаллиты основной фазы (ZrN) образуют наноразмерные столбики. Их высота ограничена толщиной слоев ( $h_1 = 11,4\text{--}14,2$  нм;  $h_2 = 15,9\text{--}18,8$  нм), их поперечные размеры находятся в диапазоне 5,8–17,0 нм по всей толщине покрытия. Размеры ZrN-кристалли-

тов варьируются от 2,4 до 6,9 нм. Также методом ПЭМ было обнаружено наличие таких фаз, как  $\text{Nb}_4\text{N}_3$  (рис. 4, в),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (рис. 5, б), NbN,  $\text{Nb}_2\text{N}$ ,  $\text{ZrN}_{0,28}$ ,  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ . Но их идентификация и оценка размеров кристаллитов затруднена из-за низкой объемной доли. Удалось оценить размеры кристаллитов  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Nb}_4\text{N}_3$ , они находятся в нанометровом диапазоне и равны 2,9–7,5 нм, 1,2–2,0 нм соответственно.



**Рис. 4.** Электронно-микроскопическое изображение структуры (Zr,Nb)N-покрытия с приповерхностной области на расстоянии около 4 мкм от подложки: а, б – светлые поля; в – микроэлектронограмма (стрелками указан рефлекс  $[111]\text{ZrN}$ , в котором получено темное поле г и рефлекс  $[200]\text{Nb}_4\text{N}_3$ ); г – темное поле, полученное в рефлексе  $[111]\text{ZrN}$

**Fig. 4.** TEM images of (Zr,Nb)N coating structure in its surface region on a 4  $\mu\text{m}$  distance from substrate: а, б – bright-field; в – micro-diffraction pattern (the arrows indicate the  $[111]\text{ZrN}$  reflex, and the obtained dark-field and the  $[200]\text{Nb}_4\text{N}_3$  reflex on the г); г – dark-field, obtained in  $[111]\text{ZrN}$  reflex



**Рис. 5.** Электронно-микроскопическое изображение структуры (Zr,Nb)N-покрытия с центральной области на расстоянии около 2 мкм от подложки: *a* – светлое поле; *б* – микроэлектронограмма (стрелками указаны рефлексы, в которых получены темные поля); *в* – темное поле, полученное в рефлексе  $[200]\text{ZrN}$ ; *г* – темное поле получено в рефлексе  $[211]\text{Nb}_2\text{O}_5$

**Fig. 5.** TEM images of (Zr,Nb)N coating structure in the central region on a 2  $\mu\text{m}$  distance from substrate: *a* – bright field; *б* – micro-diffraction pattern (the arrows indicate the reflexes where the dark-fields were obtained); *в* – dark field obtained in the  $[200]\text{ZrN}$  reflex; *г* – dark field obtained in the  $[211]\text{Nb}_2\text{O}_5$  reflex

Таким образом, можно синтезировать многослойные градиентные (Zr,Nb)N-покрытия при испарении двух катодов чистых металлов вакуумно-дуговым методом. Покрытия обладают нанокристаллической многофазной структурой, за счет чего приобретают улучшенные свойства по сравнению с гомогенными покрытиями аналогичного элементного состава.

### Выводы

Эксперименты по синтезу градиентных (Zr,Nb)N-покрытий проводились на автоматизированном ионно-плазменном оборудовании для вакуумно-дугового осаждения покрытий. Вакуумно-дуговое испарение катодов чистых металлов (Zr и Nb) велось при постоянном давлении ( $p = 0,2$  Па) рабочей смеси газов

$\text{Ar}/\text{N}_2$  и постоянном токе дугового разряда с циркониевым катодом. Градиент концентрации ниобия по толщине получали увеличением тока дугового разряда с ниобиевым катодом от подложки в диапазоне 80–150 А.

Синтезированные покрытия обладают высокой твердостью (до 36,2 ГПа), относительно низким модулем Юнга (222 ГПа), относительно высоким индексом пластичности ( $\approx 0,2$ ), высокой степенью упругого восстановления (69%), низкой среднеарифметической шероховатостью поверхности (0,03 мкм), низким коэффициентом трения (0,31), низким параметром износа ( $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3\text{Н}^{-1}\text{м}^{-1}$ ). Покрытия имеют многофазную многослойную нанокристаллическую структуру, где чередуются слои с большим и меньшим содержанием ниобия. Многослойные градиентные

(Zr,Nb)N-покрытия состоят преимущественно из кристаллитов ZrN с кубической кристаллической решеткой, а также из кристаллитов  $Zr_{0,5}Nb_{0,5}N$ , Nb, NbN с общей долей до 23%. Зафиксировано незначительное количество (до 3%) следующих фаз:  $Nb_2N$ ,  $Nb_4N_3$ ,  $ZrN_{0,28}$ ,  $NbO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $ZrO_2$ .

### Благодарности

Работа была поддержана Российским научным фондом (проект № 18-79-10111). Результаты наноиндентации и ПЭМ-анализа получены на базе Научно-образовательного инновационного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» НИ ТПУ. Результаты растровой электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа получены в ЦКП НОЦ ТГУ «Физика и химия высокоэнергетических систем».

### Список литературы

1. High-rate deposition of AlTiN and related coatings with dense morphology by central cylindrical direct current magnetron sputtering / Jr. M. Jílek et al. // *Thin Solid Films*. 2014. V. 556. P. 361–368. DOI: 10.1016/j.tsf.2014.01.059.
2. Superhard nanocrystalline Ti–Cu–N coatings deposited by vacuum arc evaporation of a sintered cathode / Yu. F. Ivanov et al. // *Surface and Coatings Technology*. 2012. V. 207. P. 430–434. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.07.037.
3. Thermal stability and oxidation resistance of ZrSiN nanocomposite and ZrN/SiN<sub>x</sub> multilayered coatings: A comparative study / I. A. Saladukhin et al. // *Surface and Coatings Technology*. 2017. V. 332. P. 428–439. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.08.076.
4. Anusha Thampi V. V., Bendavid Avi, Subramanian B. Nanostructured TiCrN thin films by Pulsed Magnetron Sputtering for cutting tool applications // *Ceramics International*. 2016. V. 42, No. 8. P. 9940–9948. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.03.095.
5. Musil J., Hruby H. Superhard nanocomposite Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N films prepared by magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. 2000. V. 365, No. 1. P. 104–109. DOI: 10.1016/S0040-6090(00)00653-2.
6. Flexible hard Al-Si-N films for high temperature operation / J. Musil et al. // *Surface and Coatings Technology*. 2016. V. 307. Part B. P. 1112–1118. DOI: 10.1016/J.SURFcoat.2016.05.054.
7. Structure and hardness of vacuum arc deposited multi-component nitride coatings of Ti, Zr and Nb / R. L. Boxman et al. // *Surface and Coatings Technology*. 2000. V. 125, No. 1–3. P. 257–262. DOI: 10.1016/S0257-8972(99)00570-8.
8. Structural, mechanical, and sand erosion properties of TiN/Zr/ZrN multilayer coatings / S. Lin et al. // *Vacuum*. 2015. V. 122. Part A. P. 179–186. DOI: 10.1016/j.vacuum.2015.09.026.
9. Sand particle erosion resistance of the multilayer gradient TiN/Ti coatings on Ti6Al4V alloy / X. Cao et al. // *Surface and Coatings Technology*. 2019. V. 365. P. 214–221. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.08.066.
10. Structural and mechanical properties of compositionally gradient CrN<sub>x</sub> coatings prepared by arc ion plating / Min Zhang et al. // *Applied Surface Science*. 2009. V. 255, No. 22. P. 9200–9205. DOI: 10.1016/j.psusc.2009.07.002.
11. Microstructure and mechanical properties of gradient Ti(C, N) and TiN/Ti(C,N) multilayer PVD coatings / Li Chen et al. // *Materials Science and Engineering: A*. 2008. V. 478, No. 1–2. P. 336–339. DOI: 10.1016/j.msea.2007.06.017.
12. Gradient CrCN cathodic arc PVD coatings / G. G. Fuentes et al. // *Thin Solid Films*. 2009. V. 517, No. 20. P. 5894–5899. DOI: 10.1016/j.tsf.2008.08.005.
13. Gradient CrCN cathodic arc PVD coatings / G. G. Fuentes et al. // *Surface and Coatings Technology*. 2008. V. 203, No. 5–7. P. 670–674. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2008.08.079.
14. Stress and mechanical properties of Ti–Cr–N gradient coatings deposited by vacuum arc / V. V. Uglov et al. // *Surface and Coatings Technology*. 2005. V. 200, No. 1–4. P. 178–181. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.02.136.
15. Gradient architecture of Si containing layer and improved cutting performance of AlCrSiN coated tools / Fei Cai et al. // *Wear*. 2019. V. 424–425. P. 193–202. DOI: 10.1016/j.wear.2019.02.021.
16. QUINTA equipment for ion-plasma modification of materials and products surface and vacuum arc plasma-assisted deposition of coatings / V. V. Shugurov et al. // *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*. 2019. V. 1393. P. 012131. DOI: 10.1088/1742-6596/1393/1/012131.

17. Generation of low-temperature gas discharge plasma in large vacuum volumes for plasma chemical processes / N. N. Koval et al. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2015. V. 85. P. 1326–1338. DOI: 10.1134/S1070363215050485.
18. Generation of low-temperature plasma by low-pressure arcs for synthesis of nitride coatings / O. V. Krysina et al. // *Journal of Physics: Conference Series*. 2016. V. 669. P. 012032. DOI: 10.1088/1742-6596/669/1/012032.
19. Dodonov A. I., Bashkov V. M. Producing electric arc plasma in a curvilinear plasmaguide and substrate coating // Patent WO/1998/045871. Publ. 15.10.1998. URL: [https://patentscope.wipo.int/search/docs2/pct/WO1998045871/pdf/-Wrbxs3s2XT6s4H1LqIT1JJYHIpoDsPLdK9utyDco1QYPzEZgXIrVXg2k\\_QzKWe4WwPev-AzRnE\\_5pBM51AMc8g0yd01f1Y3OqtpITiPQST1Mu-uPENCxqrZX5191P5?docId=id00000000511326](https://patentscope.wipo.int/search/docs2/pct/WO1998045871/pdf/-Wrbxs3s2XT6s4H1LqIT1JJYHIpoDsPLdK9utyDco1QYPzEZgXIrVXg2k_QzKWe4WwPev-AzRnE_5pBM51AMc8g0yd01f1Y3OqtpITiPQST1Mu-uPENCxqrZX5191P5?docId=id00000000511326)
20. Hollow-cathode low-pressure arc discharges and their application in plasma generators and charged particle sources // L. G. Vintzenko et al. // *Russ. Phys. J.* 2001. V. 44, No. 9. P. 927–936. DOI: 10.1023/A:1014353721504.
21. Generation of a low-temperature plasma of arc discharge and its use for modifying the surfaces of materials / O. V. Krysina et al. // *High Temperature Material Processes*. 2015. V. 19, No. 3–4. P. 201–207. DOI: 10.1615/HighTempMatProc.2015015728.
22. Influence of nitrogen concentration on structure, composition and properties of nitride coatings deposited by vacuum arc plasma-assisted method / O. V. Krysina et al. // *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*. 2018. V. 1115, No. 3. P. 032075. DOI: 10.1088/1742-6596/1115/3/032075.
23. Influence of Nb addition on the structure, composition and properties of single-layered ZrN-based coatings obtained by vacuum arc deposition method / O. V. Krysina et al. // *Surface and Coatings Technology*. 2020. V. 387. P. 125555. DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2020.125555.
24. Generation of gas-metal plasma of arc low-pressure discharges and investigation of the deposition mode of wear-resistant nitride coatings / O. V. Krysina et al. // *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*. 2019. V. 1393. P. 012101. DOI: 10.1088/1742-6596/1393/1/012101.
25. Leyland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behavior // *Wear*. 2000. V. 246, No. 1–2. P. 1–11. DOI: 10.1016/S0043-1648(00)00488-9.
26. Musil J., Zeman P., Baroch P. *Hard Nanocomposite Coatings* / M. S. J. Hashmi (ed.). Elsevier Ltd.: *Comprehensive Materials Processing*, 2014. P. 325–353. DOI: 10.1016/B978-0-08-096532-1.00416-7.