

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК МЕДИ, КРЕМНИЯ И УГЛЕРОДА НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ПОКРЫТИЙ TiAlSiN, TiAlCuN, TiAlSiCN, TiAlCuCN ДЛЯ КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКИ

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

¹⁾Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко

Белорусского государственного университета,

ул. Курчатова 7, Минск 220045, Беларусь, komarovF@bsu.by, svkonstantinov@bsu.by

²⁾Белорусский государственный университет,

пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, igorchizhovwork@gmail.com, zaikov@bsu.by

Методом реактивно магнетронного распыления сформированы наноструктурированные покрытия нитрида титана-алюминия TiAlN, нитрида и карбонитрида с добавлением меди Cu – TiAlCuCN, TiAlCuN, а также покрытия TiAlSiCN, TiAlSiN с добавлением кремния Si. Структурно-фазовое состояние сформированных нанопорядоченных покрытий было исследовано посредством рентгеноструктурного анализа. Рентгеноструктурный анализ подтвердил формирование однофазного твёрдого раствора замещения на базе гранецентрированной кубической решётки (Ti, Al)N и (Ti, Al)(C, N) типа NaCl. Установлено, что добавки кремния Si и меди Cu не образуют выделенных фаз, располагаясь в междоузлиях кристаллической прослойки в виде аморфной фазы. Обнаружено замещение атомов титана Ti атомами алюминия Al, а также наблюдается замещение атомов азота N атомами углерода C. Определены основные параметры кристаллитов (Ti, Al)(C, N) и (Ti, Al)N, в частности средний размер кристаллитов D , междоузельное расстояние d , период решетки a .

Ключевые слова: реактивное магнетронное распыление; наноиндентирование; рентгеноструктурный анализ; междоузельное расстояние; средний размер кристаллитов; гранецентрированная кубическая решетка; космическое материаловедение.

INFLUENCE OF COPPER, SILICON AND CARBON ADDITIVES ON STRUCTURAL-PHASE STATES OF TiAlSiN, TiAlCuN, TiAlSiCN, TiAlCuCN COATINGS FOR SPACE TECHNOLOGY

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

¹⁾A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University,
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, komarovF@bsu.by, svkonstantinov@bsu

²⁾Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, igorchizhovwork@gmail.com, zaikov@bsu.by

Nanostructured coatings of titanium aluminum nitride (TiAlN), titanium aluminum copper carbonitride (TiAlCuCN), titanium aluminum copper nitride (TiAlCuN), titanium aluminum silicon carbonitride (TiAlSiCN), and titanium aluminum silicon nitride (TiAlSiN) were deposited onto substrates utilizing reactive magnetron sputtering. XRD analysis confirmed that silicon (Si) and copper (Cu) additives form no distinct secondary phases. XRD analysis confirmed the formation of a single-phase substitutional solid solution based on a face-centered cubic (fcc) lattice of the (Ti,Al)N and (Ti,Al)(C,N) NaCl-type structures. XRD analysis confirmed that silicon (Si) and copper (Cu) additives form no distinct secondary phases. Instead, these elements predominantly segregate within the intercrystalline regions, forming an amorphous intergranular phase. Atomic substitution within the crystal lattice was evident: aluminum (Al) atoms partially replace titanium (Ti) atoms, and carbon (C) atoms partially replace nitrogen (N) atoms. Key crystallite characteristics of the (Ti,Al)(C,N) and (Ti,Al)N phases were determined, specifically the mean crystallite size (D), interplanar spacing (d), and lattice parameter (a).

Keywords: reactive magnetron sputtering; nanoindentation; X-ray diffraction analysis; interplanar spacing; average crystallite size; face-centered cubic lattice; space materials science.

Введение

Разработка методов формирования наноструктурированных покрытий, обла-

дающих уникальным комплексом свойств и глубокий анализ их закономерностей образования, в том числе особенностей

образования структурно-фазового состояния является ключевой исследовательской задачей в современном материаловедении [1, 2]. Перспективными в этом плане являются покрытия на базе нитрида титана TiN с различными добавками, которые оказывают положительное влияние на основные свойства нанокompозита.

В работе [1] показано, что добавление меди в состав покрытия TiAlN приводит к изменению морфологии покрытия. Пленки с добавлением кремния Si TiAlSiN и TiAlSiCN демонстрируют схожую закономерность структурообразования [3].

Материалы и методы исследования

Методом реактивного магнетронного распыления сформированы покрытия TiAlN [2], а также нитридные и карбонитридные покрытия с добавками кремния Si TiAlSiN, TiAlSiCN [3] и меди Cu TiAlCuN, TiAlCuCN [2] на подложки из титана BT1-0.

Рентгеноструктурный и фазовый анализ покрытий TiAlN, TiAlSiN, TiAlSiCN, TiAlCuN, TiAlCuCN осуществлялся с использованием рентгеновского порошкового дифрактометра ADANI PowDiX 600/300 компании ADANI Systems с фокусировкой по Брэггу-Брентано. Длина волны излучения CoK_α составляла $\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$.

Результаты и их обсуждение

По результатам рентгеноструктурного анализа полученных покрытий, установлено замещение атомов титана на атомы алюминия, атомный радиус которых равен $R_{\text{Ti}}=1.46 \text{ \AA}$, $R_{\text{Al}}=1.43 \text{ \AA}$ [4], кроме этого, происходит замещение атомов азота N на атомы углерода C, атомный радиус которых меньше $R_{\text{C}}=0.77 \text{ \AA}$, $R_{\text{N}}=0.7 \text{ \AA}$.

В таблице 1 представлены рассчитанные значения среднего размера кристаллитов D, межплоскостного расстояния d и периода решетки a . Полученные значения для TiAlN по рефлексу (111), согласуются с литературными данными $d_{111}=0.2402$ [5]. Минимальный размер

кристаллитов обнаружен у образца 4CN1 (34 нм) плоскость (220) и 35 нм для образца 3N2 (200). Наибольший размер зерна у покрытий 3CN2 184 нм (111) и 171 нм 2N1.30 (111). Для плоскости (111) размер кристаллитов варьируется от 39 нм (3N1) до 184 нм (3CN2), для плоскости (222): 38-95 нм, для плоскости (200): 35-68 нм, для плоскости (220): 34-58 нм. Параметр решетки a находится в пределах $4.20\text{--}4.25 \text{ \AA}$, так, минимальное значение $4.1935 \text{ \AA}$ демонстрирует образец 3N2 в плоскости (220), а максимальное значение $4.2827 \text{ \AA}$ показал образец 4CN1, плоскость (220), что согласуется с литературными данными для TiN ($a \approx 4.24 \text{ \AA}$ [6]).

Образец TiAlN ($a=4.2028\text{--}4.2248 \text{ \AA}$) демонстрирует уменьшение периода решетки относительно TiN ($a \approx 4.23 \text{ \AA}$ [7]) из-за замещения в кристаллической решетке атомов титана Ti на алюминий Al, что также наблюдали другие авторы [7]. Авторы [8] наблюдают схожую картину, указывая на уменьшение параметра кристаллической решетки нанокompозита при добавлении алюминия Al (для TiAlN – $a=0.418 \text{ нм}$, а в случае нитрида TiN – $a=0.424$). Отмечается положительная корреляция между интенсивностью пика (111) и концентрацией аргона Ar в составе наноструктурированных покрытий, также положительная корреляция наблюдается и со скоростью осаждения v . С повышением концентрации алюминия для рефлекса (111) при анализе образцов 3N1 и 4N1 обнаружено увеличение межплоскостного расстояния d , а также периода решетки a на 0,51 %.

Заключение

Рентгеноструктурный анализ подтвердил формирование однофазного твердого раствора замещения на базе гранцентрированной кубической решетки (Ti, Al)N и (Ti, Al)(C, N) типа NaCl. Обнаружено замещение атомов титана Ti атомами алюминия Al, а также наблюдается замещение атомов азота N атомами углерода C. Добавки Si и Cu не приводят к обра-

Таб. 1. Средний размер кристаллитов D , межплоскостное расстояние d , период решетки a и индекс Миллера для керамических покрытий

Образец	hkl	d , Å	a , Å	D , нм
2N1.30	111	2.4422	4.2301	171
2N1.30	222	1.2226	4.2353	86
3CN2	111	2.4409	4.2278	184
3CN2	222	1.2221	4.2336	95
3N1	111	2.4561	4.2541	39
3N2	200	2.1038	4.2077	35
3N2	220	1.4826	4.1935	37
4CN1	111	2.4660	4.2712	86
4CN1	200	2.1315	4.2630	36
4CN1	220	1.5142	4.2827	34
4CN2	111	2.4430	4.2315	134
4CN2	222	1.2264	4.2485	68
4N1	111	2.4436	4.2324	90
4N1	200	2.1080	4.2159	38
4N1	220	1.4976	4.2359	58
4N1	222	1.2245	4.2417	40
4N2	111	2.4363	4.2197	125
4N2	220	1.4958	4.2307	46
4N2	222	1.2208	4.2290	64
TiAlN	111	2.4265	4.2028	74
TiAlN	200	2.1113	4.2225	68
TiAlN	222	1.2196	4.2248	38

зованию выделенных фаз, изменяя размер кристаллитов.

Библиографические ссылки

- 1 Константинов С.В., Комаров Ф.Ф., Чижов И.В., Зайков В.А. Структурно-фазовые состояния и механические свойства наноструктурированных покрытий TiAlCuN. Доклады Национальной академии наук Беларуси 2023; 67(2): 101-110.
- 2 Komarov F.F., Konstantinov S.V., Žuk J., Drożdźiel A., Pysznik K., Chizhov I.V., et al. Structure and Mechanical Properties of TiAlN Coatings under High-Temperature Ar⁺ Ion Irradiation. Acta Physica Polonica A 2022; 142(6): 690-696.
- 3 Константинов С.В., Комаров Ф.Ф., Чижов И.В., Зайков В.А. Влияние добавки кремния на элементный состав и структуру покрытий TiAlSiN, TiAlSiCN. Материалы 7-й Международной конференции «Прикладные проблемы оптики, информатики, радиофизики и физики конденсированного состояния» (18-19 мая 2023 года) г. Минск. 2023: С. 319-321.
- 4 Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements / ed. by G. V. Samsonov. – Boston, MA: Springer US, 1968.
- 5 Zhou M., Makino Y., Nose M., Nogi K. Phase transition and properties of Ti±Al±N thin films prepared by r.f.-plasma assisted magnetron sputtering. Thin Solid Films 1999.
- 6 Straumanis M.E. Faunce C.A., James W.J. Bonding, lattice parameter, density and defect structure of TiN containing an excess of N. Acta Metallurgica 1967; 15(1): 65-71.
- 7 Hasegawa H., Kimura A., Suzuki T. Microhardness and structural analysis of (Ti,Al)N, (Ti,Cr)N, (Ti,Zr)N and (Ti,V)N films. Journal of Vacuum Science Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films 2000; 18(3): 1038-1040.
- 8 Miletić A., Panjan P., Škorić B., et al. Microstructure and mechanical properties of nanostructured Ti–Al–Si–N coatings deposited by magnetron sputtering. Surface and Coatings Technology 2014; 241: 105-111.