

УДК 539.234, 621.793.18  
EDN: RAHNOS

PACS: 81.15.-z

## Синтез покрытий TiN в парах Cu на сплаве T15K6 методом гибридной плазменной технологии

© А. П. Семенов, Д. Б.-Д. Цыренов\*, Н. С. Улаханов, И. А. Семенова

Институт физического материаловедения СО РАН, г. Улан-Удэ, 670047 Россия

\*E-mail: dmitriyzak@mail.ru

Статья поступила в редакцию 9.10.2024; после доработки 14.11.2024; принята к публикации 26.02.2025

Шифр научной специальности: 1.3.5

**Рассмотрен синтез покрытий TiN на сплаве T15K6 в парах Cu на основе газоразрядных процессов вакуумно-дугового испарения Ti в азотсодержащей плазме и магнетронного ионно-плазменного распыления Cu. Определены технологические параметры синтеза композитных покрытий TiN-Cu: ток дугового разряда 90 А, ток и напряжение горения магнетронного разряда, соответственно, 0,5 А и 400 В, давление смеси газов в вакуумной камере 2,4 Па, температура ростовой поверхности 473 К, время синтеза ~15 мин, время очистки ростовой поверхности подложки 10 мин, напряжение смещения 160 В. Рентгеноспектральный микроанализ структуры подтверждает содержание меди ~5,57 ат.% в исследуемых покрытиях по всему профилю покрытий. Микротвердость покрытий составляет 38–42 ГПа.**

**Ключевые слова:** газоразрядная плазма; вакуумно-дуговое испарение; ионно-плазменное распыление; композитное покрытие.

DOI: 10.51368/1996-0948-2025-2-97-102

### Введение

Композитные покрытия TiN-Cu с нанокристаллической структурой при синтезе покрытий TiN с добавлением меди обладают высокой твердостью и пластичностью [1, 2]. Причем атомы Cu при их локализации с образованием покрытия [1] по границам кристаллитов TiN, блокируют рост столбчатой структуры кристаллитов TiN и приводят к наноструктурированию сверхтвердых покрытий TiN-Cu со средним размером зерен ~ 20 нм. Зависимость твердости покрытия от содержания меди имеет немонотонный характер. Максимальное значение твердости достигается при относительно низких концентрациях меди [1] ~ (1–2) ат.% с формированием нанокompозитной структуры в синтезируемых покрытиях TiN.

При синтезе композитных наноструктурированных покрытий TiN-Cu, среди процессов, допускающих соблюдение высокой точности наполнения медью, перспективными выглядят газоразрядные устройства на основе сопряжения двух газоразрядных процессов, дугового испарения Ti и магнетронного распыления Cu, в конструкции плазмохимического реактора [3]. Такое совмещение потенциально открывает возможность контролируемого управления размерами кристаллитов в наращиваемом покрытии, что является крайне важным, поскольку наноструктура и как следствие, микротвердость и трещиностойкость покрытий, в определенной мере зависят от концентрации примесной компоненты, меди. Управление параметрами вакуумно-дугового и магнетронного разрядов при выращивании композитных покрытий [4, 5] упрощает регу-

лирование долевого соотношения испаряемых и распыляемых компонентов.

В настоящей работе рассматривается синтез композитных покрытий TiN-Cu на принципе сопряжения процессов вакуумно-дугового испарения Ti и магнетронного распыления Cu [3, 6, 7], рассматривается микроструктура поверхности композитных покрытий TiN-Cu, их рентгенофазовый анализ, рентгеноспектральный микроанализ и микротвердость.

### Методика эксперимента

Синтез композитных покрытий TiN-Cu проводили в вакуумной камере плазмохимического реактора [3]. Конструктивно вакуумная камера содержит вакуумно-дуговой испаритель 1 и планарный магнетрон 2, рис. 1. Вакуумно-дуговой испаритель 1 установлен горизонтально и обеспечивает испарение охлаждаемого водой катода, катодным пятном вакуумно-дугового разряда. Катод, диаметром 60 мм, выполнен из титана марки ВТ-1-0. Ток дугового разряда 60–90 А, давление рабочего газа азота  $2,6 \times 10^{-1}$ –12 Па, напряжение горения 35–45 В. Планарный магнетрон 2 установлен вертикально. Мощность источника питания магнетрона  $\sim 3$  кВт, выходное напряжение до  $10^3$  В. Водяное охлаждение постоянных магнитов обеспечивает стабильную работу магнетрона.

Скорость распыления медной мишени регулируется мощностью магнетронного разряда. Эффективность распыления, добавленным  $\sim 20$  % аргона в общем объеме смеси рабочих газов азота и аргона в газовом смесителе. Магнетрон обеспечивал стабильную работу в диапазоне давлений плазмообразующего газа  $2,6 \times 10^{-1}$ –12 Па. Ток магнетронного разряда 0,2–0,7 А. Напряжение горения разряда в экспериментах составляло 340–450 В. Ток и напряжение горения разряда зависят от давления смеси газов азота и аргона. Расстояние от катода испарителя до подложек 4 составляет 230 мм. В качестве подложек используются пластины шестигранные сменные тип 11114 (HNUM) ГОСТ 19068-80 из твердого сплава T15K6, обычно применяются для проходных резцов и торцевых фрез. Держатель подложек 5 барабанного вида обеспечивал крепление шести подложек. При наращивании покрытий

TiN-Cu ростовая поверхность исходной подложки ориентирована под углом  $45^\circ$  к нормальям взаимно перпендикулярных плоскостей испаряемого титанового и распыляемого медного катодов. При этом резервные подложки закрываются экраном 6. По мере прекращения наращивания покрытия держатель подложек поворачивается на угол  $60^\circ$  и очередная подложка выводится из экрана, открывая поверхность роста для наращивания покрытия. Расстояние от катода магнетрона до подложки находится в пределах 120–140 мм. Подаваемое на держатель подложек опорное напряжение 160–180 В, обеспечивает ионную очистку ростовой поверхности от газовых включений, время препарирования поверхности 4–10 мин.

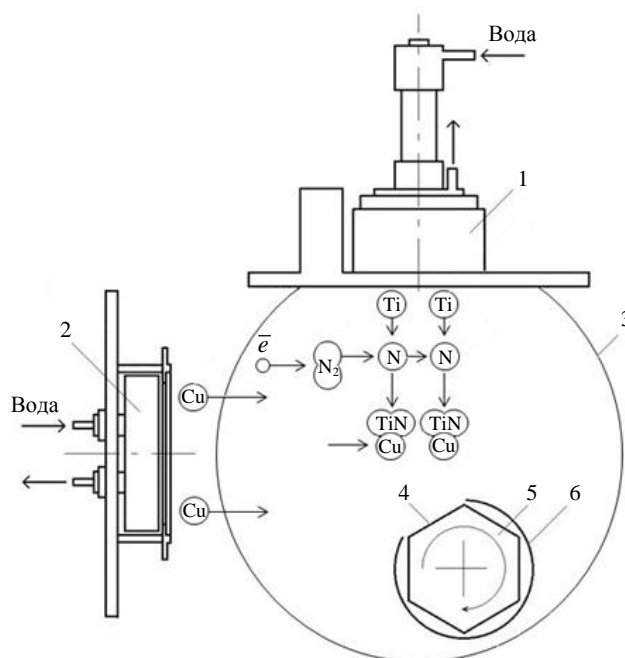


Рис. 1. Структурная схема синтеза композитных покрытий TiN-Cu: 1 – вакуумно-дуговой испаритель; 2 – планарный магнетрон; 3 – плазма вакуумно-дугового разряда; 4 – подложки; 5 – держатель подложек; 6 – экран

### Результаты и обсуждение

На подложках 4 (см. рис. 1) синтезированы композитные покрытия TiN-Cu толщиной  $\sim 6$  мкм проведением химической реакции паров титана и атомарного азота в парах меди, в режиме диссоциации в азотсодержащей плазме 3 молекулярного азота  $N_2 \leftrightarrow 2N$  плазменными электронами, вакуумно-дугового испарения катодным пятном паров титана и

ионно-плазменного распыления паров меди. Технологические параметры синтеза: ток дугового разряда 90 А, ток и напряжение горения магнетронного разряда, соответственно, 0,5 А и 400 В, давление смеси газов в вакуумной камере 2,4 Па. Сначала в течение ~ 10 мин осуществляется очистка, активация и нагрев до ~ 473 К поверхности твердого сплава металлосодержащими ионами и ионами плазмообразующего газа, напряжение смещения 160 В. Температура поверхности твердого сплава T15K6 измеряется термоэлектрическим преобразователем ТХА (хромель-алюмель). Далее в режиме технологических параметров синтеза, достигнутая температура поверхности твердого сплава стабилизируется и синтез покрытия TiN-Cu протекает в течение 15 мин при неизменной температуре ~ 473 К.

На рис. 2. представлена микроструктура поверхности композитных покрытий TiN-Cu. Металлографический анализ строения поверхности композитного покрытия TiN-Cu выполняли оптическим микроскопом METAM PB-21, укомплектованным цифровой камерой VEC-335 и программным комплексом NEXSYS ImageExpert Pro 3.0. Покрытие равномерное, с четкими границами зерен.

На рис. 3 представлена рентгенограмма покрытия TiN-Cu, синтезированного на поверхности сплава T15K6. Рентгенофазовый анализ покрытий осуществляли на дифрактометре D2 Phaser Bruker с использованием линейного детектора для проведения порошковой дифрактографии LYNXEYE и расшифровки рентгенограмм программным

комплексом DIFFRAC.EVA с международной базой данных ICDD PDF2. Согласно проведенному рентгенофазовому анализу наряду с рефлексами отражений WC (001), (100), (101), (110), (002), (111), (200), (201), (112) и Ti<sub>2</sub>C (111), (200), (202), (311), (222), (422), принадлежащих сплаву T15K6, наблюдаются рефлексы покрытия TiN (111), (200), (202), (222), (311) с различной кристаллической решеткой и объемной долей. Согласно рентгенофазовому анализу, в слое композита отсутствуют рефлексы отражений меди. При этом, рентгеноспектральный микроанализ (рентгеноспектральный микроанализ структуры покрытий выполняли с помощью электронного микроскопа JSM-6510LV JEOL (Япония) с системой микроанализа INCA Energy 350 Oxford Instruments (Великобритания)) структуры покрытий подтверждает наличие меди в исследуемых покрытиях по всему профилю покрытий (таблица).

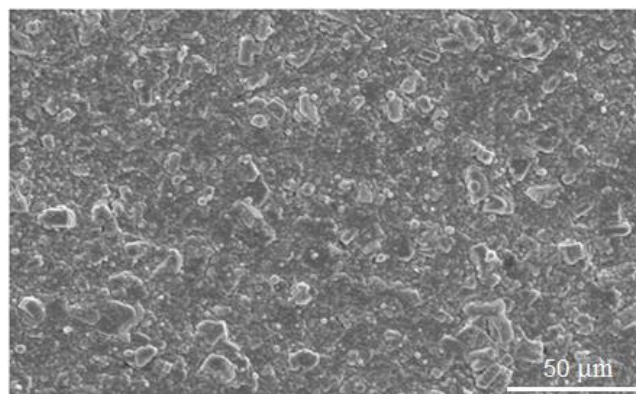


Рис. 2. Микроструктура поверхности покрытия TiN-Cu (увеличение  $\times 500$ )

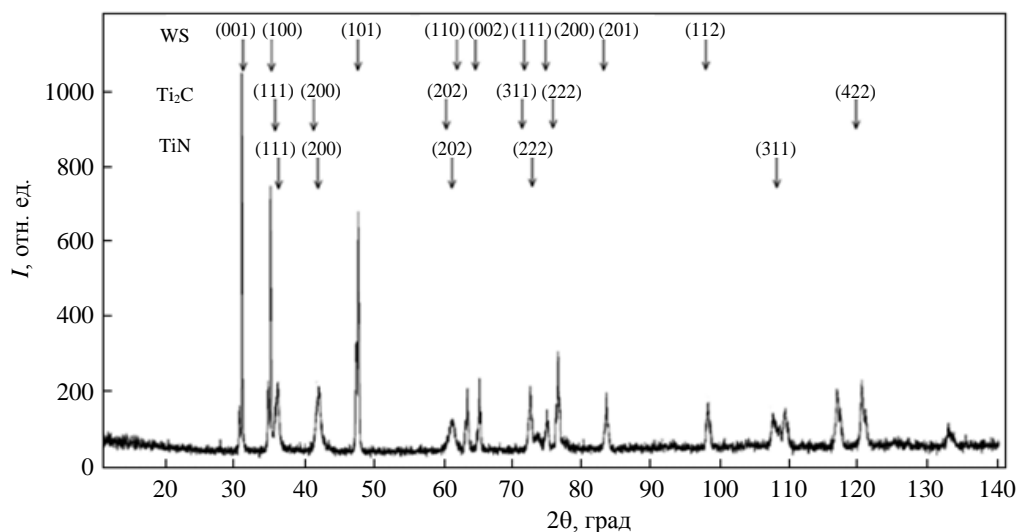


Рис. 3. Рентгенограмма покрытия TiN-Cu

**Таблица**  
**Элементный состав (в ат. %) покрытия TiN-Cu**

N	Al	Ti	Cu	W
8,91	0,23	79,81	5,57	5,48

Вероятно, медь, не образуя собственной кристаллической фазы и не находясь в кристаллической решетке других фаз, расположена на границах кристаллитов в аморфном, либо рентгено-аморфном состоянии. Как и в [2, 5, 6] в процессе реакции Ti и N в парах Cu, медь вытесняется на границу между зернами TiN. Медь блокирует рост столбчатой структуры кристаллитов TiN, способствуя наноструктурированию композитных покрытий TiN-Cu. Этому свидетельствует, с одной стороны низкое сродство Cu к N. Азот не образует соединений с Cu (с азотом медь непосредственно не соединяется, невозможно получить нитрид азота  $Cu_3N$ ). С другой, фазовая диаграмма системы Ti-Cu показывает [8], что при малых атомных процентах меди интерметаллиды стабильно не образуются, к тому же интерметаллиды  $TiCu$ ,  $Ti_2Cu$ ,  $Ti_2Cu_3$ ,  $TiCu_3$  образуются при высоких атомных процентах меди и температурах  $\sim 1073$ – $1173$  К. Время, за которое атомы меди образуют вокруг растущего кристаллита TiN замкнутую оболочку, определяет время роста наноразмерных кристаллитов TiN, и как следствие размер кристаллитов.

Микротвердость сформированных слоев измеряли на микротвердомере ПМТ-3 М, укомплектованным цифровой камерой с программой обработки изображений отпечатков NEXSYS ImageExpert MicroHardness 2 по ГОСТ 9450-76 (методом восстановления отпечатка Кнупа). Микротвердость покрытий составляет 38–42 ГПа.

### Заключение

На пластинах шестигранных сменных тип 11114 (HNUM) ГОСТ 19068-80 из твердого сплава T15K6, проведением химической реакции паров титана и атомарного азота в парах меди, в режиме диссоциации в азотсодержащей плазме молекулярного азота плазменными электронами, вакуумно-дугового испарения катодным пятном паров титана и ионно-

плазменного распыления паров меди синтезированы композитные покрытия TiN-Cu толщиной  $\sim 6$  мкм. Определены технологические параметры синтеза композитных покрытий TiN-Cu: ток дугового разряда 90 А, ток и напряжение горения магнетронного разряда, соответственно, 0,5 А и 400 В, давление смеси газов в вакуумной камере 2,4 Па, температура ростовой поверхности 473 К, время синтеза  $\sim 15$  мин, время очистки ростовой поверхности подложки 10 мин, напряжение смещения 160 В. Согласно рентгенофазовому анализу, в слое композита отсутствуют рефлексы отражений меди. При этом, рентгеноспектральный микроанализ структуры подтверждает содержание меди  $\sim 5,57$  ат.% в исследуемых покрытиях по всему профилю покрытий. Микротвердость покрытий составляет 38–42 ГПа.

Испытание покрытий TiN-Cu в реальных условиях эксплуатации при критических нагрузках на шестигранных сменных пластинах T15K6, закрепленных на проходном резце при резке конструкционной стали 40X на токарно-винторезном станке 16K20, показало, покрытия не испытывали в контактной области режущего инструмента разрушение (отколы, отслоения), что отчетливо свидетельствует о высокой адгезии покрытия TiN-Cu к твердому сплаву T15K6, нанесенному с использованием гибридной плазменной технологии. При этом, результаты испытаний подтвердили, покрытия TiN-Cu можно использовать, как износостойкие. Кроме того, в [9] установлена закономерность, покрытия TiN-Cu с концентрацией Cu  $\sim 12$  ат.% и микротвердостью до 45 ГПа, обладают низким коэффициентом трения (0,2), высокой адгезионной прочностью к металлической и твердосплавной подложке ( $> 30$  Н), повышенной степенью упругого восстановления ( $< 50$  %), высокой износостойкостью ( $< 2600$  мкм<sup>3</sup>/Н·м), хорошей термической стабильностью (до 1373 К), увеличенной стойкостью к окислению (до 1073 К).

Таким образом, широкие возможности упрощенной технологии изменения структуры и фазового состава располагают к созданию композитных сверхтвердых покрытий TiN-Cu, кратно повышающих микротвердость поверхности проходных резцов и торцевых фрез из твердого сплава T15K6.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, научная тема FWSF-2024-0010

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. He J. L., Setsuhara Y., Shimizu I., Miyake S. / Surface and Coatings Technology. 2001. Vol. 137. № 1. P. 38–42. doi: 10.1016/S0257-8972(00)01089-6.
2. Ivanov Yu. F., Koval N. N., Krysinina O. V., Baumbach T., Doyle S., Slobodsky T., Timchenko N. A., Galimov R. M., Shmakov A. N. / Surface and Coatings Technology. 2012. Vol. 207. P. 430–434. doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.07.037.
3. Семенов А. П., Цыренов Д.-Б. Д., Семенова И. А. Способ синтеза композитных покрытий TiN-Cu и устройство для его осуществления. Патент на изобретение № 2649355 (РФ). 2017.
4. Myung H. S., Lee H. M., Shaginyan L. R., Han J. G. / Surface and Coatings Technology. 2003. Vol. 163–164. P. 591–596. doi: 10.1016/S0257-8972(02)00627-8.
5. Myung H. S., Han J. G., Boo J. H. / Surface and Coatings Technology. 2004. Vol. 177–178. P. 404–408. doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.09.016.
6. Tsyrenov D., Semenov A., Smirnyagina N. / Acta Polytechnica. 2015. Vol. 55 № 2. P. 136–139. doi: 10.14311/AP.2015.55.0136.
7. Semenov A. P., Tsyrenov D. B.-D., Semenova I. A. / Instrum. Exp. Tech. 2017. Vol. 60. № 6. P. 892–895. doi: 10.1134/S0020441217060094.
8. Eremenko V. N., Buyanov Yu. I., Prima S. B. / Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 1966. Vol. 5. P. 494–502. doi: 10.1007/BF00775543.
9. Крысина О. В. Генерация газометаллической плазмы в дуговых разрядах низкого давления для синтеза многокомпонентных нанокристаллических защитных покрытий: Дисс. канд. техн. наук. – Томск: ИСЭ СО РАН, 2016.

PACS: 81.15.-z

## Synthesis of TiN coatings in Cu vapor on T15K6 alloy by hybrid plasma technology

A. P. Semenov, D. B.-D. Tsyrenov\*, N. S. Ulakhanov and I. A. Semenova

*Institute of Physical Material Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Ulan-Ude, 670047 Russia*

\* E-mail: dmitriyazak@mail.ru

Received 9.10.2024; revised 14.11.2024; accepted 26.02.2025

**The synthesis of TiN coatings in Cu vapor on T15K6 alloy based on gas-discharge processes of vacuum-arc evaporation of Ti in nitrogen-containing plasma and magnetron ion-plasma sputtering of Cu is considered. The technological parameters of the synthesis of TiN-Cu composite coatings are determined: arc discharge current of 90 A, current and voltage of the magnetron discharge, respectively, 0.5 A and 400 V, gas mixture pressure in the vacuum chamber of 2.4 Pa, growth surface temperature of 473 K, synthesis time of ~15 min, cleaning time of the substrate growth surface of 10 min, bias voltage of 160 V. X-ray spectral microanalysis of the structure confirms the copper content of ~5.57 at.% in the studied coatings over the entire coating profile. The microhardness of the coatings is 38–42 GPa.**

**Keywords:** gas discharge plasma; vacuum-arc evaporation; ion-plasma sputtering; composite coating.

### REFERENCES

1. He J. L., Setsuhara Y., Shimizu I. and Miyake S., Surface and Coatings Technology **137** (1), 38–42 (2001).
2. Ivanov Yu. F., Koval N. N., Krysinina O. V., Baumbach T., Doyle S., Slobodsky T., Timchenko N. A., Galimov R. M. and Shmakov A. N., Surface and Coatings Technology **207**, 430–434 (2012).
3. Semenov A. P., Tsyrenov D. B.-D. and Semenova I. A. A method and device for synthesizing TiN-Cu composite coatings. Patent for invention № 2649355 (RF). 2017.

4. Myung H. S., Lee H. M., Shaginyan L. R. and Han J. G., *Surface and Coatings Technology* **163–164**, 591–596 (2003).
5. Myung H. S., Han J. G. and Boo J. H., *Surface and Coatings Technology* **177–178**, 404–408 (2004).
6. Tsyrenov D., Semenov A. and Smirnyagina N., *Acta Polytechnica* **55** (2), 136–139 (2015).
7. Semenov A. P., Tsyrenov D. B-D. and Semenova I. A., *Instrum. Exp. Tech.* **60** (6), 892–895 (2017).
8. Eremenko V. N., Buyanov Yu. I. and Prima S. B., *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* **5**, 494–502 (1966).
9. Krysina O. V. Generation of gas metal plasma in low-pressure arc discharges for synthesis of multicomponent nanocrystalline protective coatings: Diss. Candidate of Technical Sciences. Tomsk, IHCE SB RAS, 2016.

#### Об авторах

**Семенов Александр Петрович**, профессор, д.т.н., Институт физического материаловедения СО РАН (670047, Россия, г. Улан-Удэ, Сахьяновой ул., д. 6). E-mail: alexandersemenov2018@mail.ru. SPIN-код РИНЦ 8786-3514, Author ID 1700

**Цыренов Дмитрий Бадма-Доржиевич**, научный сотрудник, Институт физического материаловедения СО РАН (670047, Россия, г. Улан-Удэ, Сахьяновой ул., д. 6). E-mail: dmitriyzak@mail.ru. SPIN-код РИНЦ 2691-1766, Author ID 176491

**Улаханов Николай Сергеевич**, младший научный сотрудник, Институт физического материаловедения СО РАН (670047, Россия, г. Улан-Удэ, Сахьяновой ул., д. 6). E-mail: nulahanov@mail.ru. SPIN-код РИНЦ 8147-1096, Author ID 949665

**Семенова Ирина Александровна**, ведущий научный сотрудник, к.т.н., Институт физического материаловедения СО РАН (670047, Россия, г. Улан-Удэ, Сахьяновой ул., д. 6). E-mail: irene\_sem@mail.ru. SPIN-код РИНЦ 5260-0530, Author ID 132287