STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOSCALE AND MESOSCOPIC MATERIALS

PACS numbers: 07.79.Cz, 61.46+w, 68.65.Ac, 81.15.Cd, 81.65.Mq

Вплив Cr на корозійну стійкість багат шарових покриттів TiAlN

О. І. Наконечна, В. А. Макара

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
фізичний факультет,
вул. Володимирська, 60,
01033 Київ, Україна*

В даній роботі представлено результати досліджень впливу добавок Cr на корозійну стійкість багат шарових покриттів $Ti_{1-x}Al_xN$, нанесених магнетронним розпиленням. Термогравіметричні експерименти показали, що легування Cr покращує окиснювальну поведінку покриттів. Методами сканувальної електронної мікроскопії детально досліджено структуру окалини, що утворюється на поверхні плівок при високотемпературному відпалі. Встановлено, що при відпалі 800°C на поверхні покриття без вмісту хрому утворюється подвійний шар оксидів, який складається з внутрішнього пористого Ti–O і зовнішнього щільного Al–O. Але при тривалому відпалі 900°C корозійна стійкість цієї плівки погіршується за рахунок збільшеної дифузії на поверхню іонів Ti, які руйнують захисний шар Al–O. Структура окалини, що утворюється на поверхні покриттів з Cr, залежить від хімічного складу плівки. Для покриттів з низьким та середнім вмістом Cr формується окалина, що із зовнішнього шару Ti–O і внутрішнього шару Al–Cr–O. У плівці з найбільшим вмістом хрому кінетика окиснення контролюється утворенням щільного поверхневого шару $Cr(Al)_2O_3$, і дана плівка демонструє найвищу корозійну стійкість.

Ключові слова: тонка плівка, магнетронне розпилення, сканувальна електронна мікроскопія, термогравіметрія, корозійна стійкість.

Corresponding author: Olesya Ivanivna Nakonechna
E-mail: les@univ.kiev.ua

*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Department of Physics,
60 Volodymyrska Str., UA-01033 Kyiv, Ukraine*

Citation: O. I. Nakonechna and V. A. Makara, Influence of Cr Dopants on the Oxidation Resistance of Multilayered TiAlN Films, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 12: 1653–1666 (2019) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.41.12.1653](https://doi.org/10.15407/mfint.41.12.1653).

In this paper, the influence of Cr dopants on the oxidation resistance of multilayered $Ti_{1-x}Al_xN$ coatings deposited by magnetron sputtering is studied. Thermogravimetric experiments show that Cr dopants increase the oxidation performance of the coatings. The structure of the oxide scale formed on the surface of films at high temperature annealing has studied in detail by means of SEM. For $TiAlN$ film, dual oxide layers occur when tested at $800^\circ C$, being the porous inner one of $Ti-O$ and the outer a compact layer of $Al-O$, which protects the coating from the oxidation. At $900^\circ C$ the oxidation resistance of this film is degraded due to the fast Ti ions diffusion to the surface, which destroys the formation of the protective $Al-O$ layer. The Cr rich coatings show different oxides scales depending on their chemical composition. For coating with small Cr content, a $Ti-O$ rich layer is formed on the top of a protective $Al-Cr-O$ layer. Concerning the coating with the highest Cr content, a compact and continuous $Cr(Al)_2O_3$ oxide layer is formed at heat treatment with residual TiO_2 islands on the top, contributing for a significant enhancement of the oxidation resistance.

Key words: thin film, magnetron sputtering, scanning electron microscopy, thermogravimetry, oxidation resistance.

В данной работе представлены результаты исследований влияния добавок Cr на коррозионную стойкость многослойных покрытий $Ti_{1-x}Al_xN$, нанесённых магнетронным распылением. Термогравиметрические эксперименты показали, что легирование Cr улучшает коррозионную стойкость покрытий. Методами сканирующей электронной микроскопии детально исследована структура окалины, образующейся на поверхности плёнок при высокотемпературном отжиге. Установлено, что при отжиге $800^\circ C$ на поверхности покрытия без содержания хрома образуется двойной слой оксидов, состоящий из внутреннего пористого $Ti-O$ и внешнего плотного $Al-O$. Но при отжиге $900^\circ C$ коррозионная стойкость этой плёнки ухудшается за счёт увеличившейся диффузии ионов Ti на поверхность, которые разрушают защитный слой $Al-O$. Структура окалины, образующейся на поверхности покрытий легированных Cr, зависит от химического состава плёнки. На покрытиях с низким и средним содержанием Cr формируется окалина, состоящая из внешнего слоя $Ti-O$ и внутреннего слоя $Al-Cr-O$. В плёнке с наибольшим содержанием хрома кинетика окисления контролируется образованием плотного поверхностного слоя $Cr(Al)_2O_3$, и данная плёнка демонстрирует самую высокую коррозионную стойкость.

Ключевые слова: тонкая плёнка, магнетронное распыление, сканирующая электронная микроскопия, термогравиметрия, коррозионная стойкость.

(Отримано 24 червня 2019 р.; остаточн. варіант — 28 жовтня 2019 р.)

1. ВСТУП

Тверді тонкі плівки TiN , нанесені розпиленням, були першим поколінням покриттів, що використовуються для захисту ріжучих інструментів. Нажаль, відносно високі механічні і трибологічні ха-

рактистики цих покриттів поєднані з низькою корозійною стійкістю (початкова точка окиснення $\sim 600^\circ\text{C}$), що змушує науковців постійно шукати шляхи вирішення цієї проблеми. Одним з рішень може стати легування покриттів, яке було б здатне поліпшити їх термічну поведінку і, отже, термін служби [1]. Найбільш відомою і широко застосованою у промисловості системою є $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ з кубічною структурою NaCl, в котрій атоми Al заміщують атоми Ti в TiN, яка має більш високу механічну міцність і стійкість до окиснення, ніж TiN [2, 3]. Вміст Al в плівках $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ і кристалічна структура покриття відіграють важливу роль у регулюванні механічних і термічних характеристик. Коли покриття нанесені як моношари з кристалічною структурою типу NaCl, вони демонструють чудові механічні властивості та високу стійкість до окиснення. Однак, якщо вміст Al в покритті перевищує максимальну розчинність ($x_{\text{max}} \sim 0,7$), в плівці утворюється суміш двох фаз: до ГЦК-фази зі структурою типу NaCl приєднується фаза типу вюрциту. І в цьому випадку фіксується деградація механічних і термічних властивостей. При надзвичайно високих концентраціях Al в покритті може утворюватися єдина фаза зі структурою вюрциту, при цьому таке покриття демонструє чудову стійкість до окиснення, але незадовільні механічні властивості [4]. На поверхні покриття TiAlN з структурою типу NaCl, що нагрівається у повітрі при температурі нижче 850°C , утворюється шар окалини, яка складається з захисного поверхневого шару Al_2O_3 і нижнього шару пористого TiO_2 . Проте для більш високих температур спостерігається погіршення корозійної стійкості за рахунок швидкої дифузії іонів Ti на поверхню, що гальмує утворення захисного щільного шару Al_2O_3 [5].

З метою підвищення корозійної стійкості плівок TiAlN з кубічною структурою до складу покриття додавали різні легуючі елементи, такі як Cr [6–8], Si [9, 10], Nb [11], Ta [12, 13], Y [14], Zr [15], або Hf [16]. Більшість результатів показала, що додавання цих елементів у мольній частці $<0,1$ має найбільш позитивний вплив на характеристики механічної та термічної стійкості. Щодо специфічного випадку легування Cr до плівок зі структурою типу NaCl, то було показано, що в цьому випадку в покритті утворюється твердий розчин (Cr, Al)N, який затримує формування небажаної фази типу вюрциту, що веде до істотного поліпшення термічної стабільності [17]. Крім того, Cr покращує корозійну стійкість і трибологічні характеристики покриттів TiAlN.

Вплив домішок Cr на характеристики плівок TiAlN широко досліджено в моношарових (TiAlCrN) [18] і багатошарових (TiAlN/CrN [7, 19, 20] і TiAlN/CrAlN [21]) покриттях. В згаданих роботах досліджено термостабільність покриттів та їх високотемпературні характеристики; однак структуру шару окалини, що утворюється в даних системах за температур вище 850°C не було з'ясовано. Авто-

ри [18] показали, що моношарова плівка TiCrAlN має більш високу точку початку окиснення, ніж плівка TiAlN , але жодних висновків про формування окалини не наводиться. В роботі [22] проводили ізотермічні відпали плівки $\text{Ti}_{0,44}\text{Al}_{0,53}\text{Cr}_{0,03}\text{N}$ при 900 та 950°C протягом 1 години. Для відпалу при 950°C було показано утворення окалини і описано роль та положення Cr в ній. Відмічено, що кристали TiO_2 розміщуються на поверхні покриття, під ними формуються послідовні шари, причому, в одному містяться оксиди алюмінію, а в іншому — оксиди титану. Накопичення Cr спостерігалось в шарі оксидів титану. Нажаль, автори не показали/виявили ролі Cr в формуванні шару окалини при 900°C. Ці ж автори пізніше [23] вивчали вплив низьких концентрацій хрому на формування окалини у покритті TiAlN . Проведені рентгенографічні дослідження показали, що сильне окиснення TiAlCrN починається вже при 50°C, але, знову ж таки, не наводиться жодних відомостей про механізми формування окалини. Автори статті [24] досліджували корозійну стійкість багатошарових покриттів TiAlN/CrN і виявили, що вона залежить від вмісту Cr.

В даній роботі досліджено вплив легування Cr на структуру, механічні характеристики та корозійну стійкість при 900 та 1000°C багатошарових покриттів TiAlN/CrAlN . Детально вивчено структуру шару окалини, що утворюється в покриттях.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Досліджувані покриття були осаджені в стандартній промисловій камері Setecop 880/9MLT методом магнетронного роспилення. На рис. 1 зображено схему нанесення покриттів. В камері використовуються чотири катоди: катоди 1 і 2 розташовані під кутом 40°, а катоди 3, 4 розміщуються навпроти них. Два Ti-мішені, що містять 48 гранул Al, містяться в катодах 1 і 2, а мішені Al і Cr — в катодах 3 і 4; розміри мішеней були 500×88×10 мм³, чистота матеріалів мішеней складала 99,9%. Тримач підкладки обертає зразки перед мішенями в наступному порядку: TiAl, TiAl, Cr і Al. Потужність, що подається на мішені TiAl була постійною, тоді як потужність на мішенях Al і Cr поступово зменшувалася і збільшувалася, відповідно. У цьому випадку були осаджені покриття з постійним вмістом Ti, збільшеним вмістом Cr і зменшеним вмістом Al. Також було осаджене базове (еталонне) покриття TiAlN з використанням чотирьох мішеней TiAl з 48 гранулами Al кожна.

Як підкладки використано полірований WC-Co розміром 16×10 мм². Перед процедурою осадження підкладки були очищені в ультразвуковій ванні в ацетоні протягом 10 хв і в спирті протягом 15 хв. Підкладки були встановлені в тримач, який має три вісі обертання, відстань від підкладки до мішені становила 60 мм. Час нанесення

Рис. 1. Схематичне зображення процесу нанесення покриттів.

Fig. 1. Schematic representation of the deposition process.

покриття TiAlN складав 135 хв і для плівок, легованих Cr — 200 хв.

Хімічний склад покриттів отримували рентгеноспектральним мікроаналізом (РСМА). Для дослідження морфології та мікроструктури плівок використовували сканувальний електронний мікроскоп JAMP-9500F виробництва JEOL.

Термогравіметричний аналіз (ТГА) застосовували для дослідження поведінки плівок при високих температурах. Покриття нагрівали на повітрі до 1200°C зі швидкістю 20°C/хв і за допомогою термомікровоагів TG 209 F1 Libra (точність 0,01 мг) з інтервалом 2 с визначали приріст маси.

ТАБЛИЦЯ 1. Хімічний склад осаджених покриттів виміряний за допомогою РСМА.

TABLE 1. Chemical composition of the coatings obtained by EDS.

№	Зразок	Ti (ат.%)	Al (ат.%)	Cr (ат.%)	N (ат.%)	Товщина покриття t (мкм)
1	$\text{Ti}_{0,47}\text{Al}_{0,46}\text{N}$	24,4	24,0	—	51,6	2,2
2	$\text{Ti}_{0,30}\text{Al}_{0,46}\text{Cr}_{0,26}\text{N}$	14,7	22,8	12,8	49,7	3,6
3	$\text{Ti}_{0,28}\text{Al}_{0,34}\text{Cr}_{0,42}\text{N}$	13,6	16,7	20,7	49,0	4,0
4	$\text{Ti}_{0,28}\text{Al}_{0,31}\text{Cr}_{0,51}\text{N}$	13,3	14,8	24,3	47,5	4,3

Ізотермічні відпали вихідних покриттів проводилися при різних температурах (800 і 900°C для плівки TiAlN і 900 і 1000°C для покриттів легованих Cr) протягом 2 год.

Елементний хімічний склад покриттів, одержаний за допомогою рентгеноспектрального мікроаналізу (РСМА) наведено в табл. 1. Як і очікувалося, збільшення і зменшення потужності, що прикладається до мішеней Cr і Al, відповідно, при збереженні постійної потужності, що подається на мішені TiAl, підтримує приблизно сталий вміст Ti, нижчий вміст Al і більш високий вміст Cr у осаджуваному покритті.

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

3.1. Морфологія та структура

Типова морфологія поперечного перерізу досліджуваних покриттів показана на рис. 2. Всі покриття демонструють стовпчасту мікроструктуру зі стовпцями, що простягаються від підкладки до поверхні плівки. При легуванні Cr суттєвих відхилень від розміру стовпців не спостерігається. Мікрофотографії поперечного перерізу одержаних покриттів (рис. 2) показують, що плівка № 1 ($\text{Ti}_{0,47}\text{Al}_{0,46}\text{N}$) має моношарову структуру, в той час як покриття № 3 та 4 ($\text{Ti}_{0,28}\text{Al}_{0,34}\text{Cr}_{0,42}\text{N}$ і $\text{Ti}_{0,28}\text{Al}_{0,31}\text{Cr}_{0,51}\text{N}$) мають багатошарову структуру з періодом 30 і 39 нм. РСМА, проведений на багатошаровій структурі, показав, що в світлій області концентрація Cr набагато більша, ніж у темній.

СЕМ-зображення покриття № 2 з низьким вмістом Cr (рис. 2, б) не виявляє багатошарової структури; але враховуючи розташування мішеней всередині камери осадження, а також товщину кожного окремого шару, ми б мали одержати саме багатошарову структуру. Оскільки з літератури відомо, що якщо період модуляції бішару $\lambda > 2$ нм, то він повинен давати початок для багатошарового розташування [20, 25]. Проте низька контрастність шарів TiAlN і CrAlN ускладнює визначення багатошарового розташування. Щоб з'ясувати це питання знадобляться більш потужні методи, такі як просвічуюча електронна мікроскопія високої роздільної здатності.

3.2. Ізотермічний відпал

На рисунку 3 показано криві приросту маси при окисненні покриттів, отриманих при поступовому підвищенні температури до 1200°C зі швидкістю 20°C/хв. Початкова точка окиснення покриття № 1 становить 850°C. Ця температура добре узгоджується з наведеною в роботах [6] і [12]. Збільшення маси плівки № 1 швидко зростає в ді-

апазоні температур 1000–1100°C. Легування Cr веде до більш високої точки початку окиснення (приріст близько 200°C) і значного зменшення приросту окиснювальної маси як функції вмісту Cr. У літературі також наявні дані про збільшення точки початку окиснення [18, 23].

Результати ТГА, проведеного при різних температурах ізотермічного відпалу протягом 2 год, наведені на рис. 4. Базова плівка $\text{Ti}_{0,47}\text{Al}_{0,46}\text{N}$ піддавалася відпалу при температурі 800 і 900°C, в той час як покриття, що містять Cr, тестувалися при 900 і 1000°C. Приріст окисненої маси плівок має параболический характер залежності від часу відпалу. Підвищення температури випробування до 900°C стрімко знижує корозійну стійкість плівки $\text{Ti}_{0,47}\text{Al}_{0,46}\text{N}$. Подібну поведінку задокументовано в літературі, і пояснено швидким ростом зовнішнього шару оксиду TiO_2 [8]. Всі леговані Cr покриття, відпалені при 900°C, демонструють приріст окиснювальної маси, що найменше, у 6 разів нижчий в порівнянні з базовою плівкою

Рис. 2. Морфологія поперечного перерізу тонких плівок: $\text{Ti}_{0,47}\text{Al}_{0,46}\text{N}$ (а), $\text{Ti}_{0,30}\text{Al}_{0,46}\text{Cr}_{0,26}\text{N}$ (б), $\text{Ti}_{0,28}\text{Al}_{0,34}\text{Cr}_{0,42}\text{N}$ (в) та $\text{Ti}_{0,28}\text{Al}_{0,31}\text{Cr}_{0,51}\text{N}$ (г).

Fig. 2. Morphology of the thin films' cross section: $\text{Ti}_{0,47}\text{Al}_{0,46}\text{N}$ (a), $\text{Ti}_{0,30}\text{Al}_{0,46}\text{Cr}_{0,26}\text{N}$ (b), $\text{Ti}_{0,28}\text{Al}_{0,34}\text{Cr}_{0,42}\text{N}$ (c), and $\text{Ti}_{0,28}\text{Al}_{0,31}\text{Cr}_{0,51}\text{N}$ (d).

Рис. 3. Приріст окисненої маси в залежності від температури нагрівання покриттів.

Fig. 3. Oxidation weight gain in dependence on heating temperature of the coatings.

$Ti_{0,47}Al_{0,46}N$, що вказує на поліпшення корозійної стійкості цих плівок. Підвищення температури відпалу до $1000^{\circ}C$ веде до збільшення окиснювальної маси покриття, збагаченого Cr, тобто до посилення дифузії, що контролює процес окиснення.

Для з'ясування механізмів окиснення одержаних тонких плівок

Рис. 4. Ізотермічний приріст окиснювальної маси покриттів, витриманих при різних температурах протягом до 2 год.

Fig. 4. Isothermal oxidation weight gain of the films heated for 2 h.

нами проведено СЕМ та РСМА дослідження відпалених покриттів, причому детально визначено склад поверхневих оксидних шарів (окалину) та умови його утворення.

Мікрофотографія перерізу окисненої плівки (рис. 5) показує наявність тонкого оксидного шару (загальна товщина ~ 130 нм). РСМА показав, що цей шар складається з щільного поверхневого шару збагаченого на Al і пористого шару збагаченого Ti під ним. Це добре узгоджується з результатами робіт, в яких показано, що утворення шаруватої системи оксидів (окалини) на поверхні покриттів $Ti_{1-x}Al_xN$ виникає за рахунок одночасної дифузії на зовнішню поверхню плівки атомів Al, з утворенням Al_2O_3 , і дифузії кисню всередину плівки, що сприяє росту пористого шару TiO_2 [4, 5, 26].

На початковій стадії окиснення при $800^\circ C$ покриття TiAlN відбувається утворення більш термодинамічно стійкого Al_2O_3 (ніж TiO_2) [27]. Водночас, в середині плівки, завдяки внутрішній дифузії кисню, росте пористий TiO_2 . Формування пористого підшару TiO_2 зумовлене внутрішніми напругами структури, що безпосередньо пов'язані з фазовим складом покриття. Як показано в [8], при збільшенні температури або часу окиснення, підвищені внутрішні напруги спричиняють утворення тріщин, і як наслідок, швидке окиснення. Надалі Al з товщини плівки дифундує через пористий шар Ti-O на її поверхню. Як тільки товщина і компактність шару Al_2O_3 на поверхні стає достатньою, він починає діяти як дуже ефективний дифузійний бар'єр, обмежуючи дифузії іонів і захищаючи покриття від подальшого окиснення. Формування безперервного, щільного захисного шару Al_2O_3 на поверхні пояснює параболичну залежність збільшення окисненої маси покриття з часом, показане на рис. 4, а.

Рис. 5. Морфологія поперечного перерізу та спектр РСМА відпаленого покриття № 1: 2 год при $800^\circ C$ (а), 2 год при $900^\circ C$ (б).

Fig. 5. Morphology of cross section and EDX line scan of the annealed coating No. 1: at $800^\circ C$ for 2 h (a), at $900^\circ C$ for 2 h (b).

При 900°C покриття повністю окиснюється (рис. 5, б). Причому, кардинально змінюється структура окалини. В цьому випадку вона складається з зовнішнього шару крупних кристалів TiO_2 , і внутрішнього шару, що утворюється матрицею пористої фази Al_2O_3 з зануреними в неї частинками TiO_2 . Як вже зазначалося, підвищені внутрішні напруги спричиняють утворення тріщин, і як наслідок, швидке окиснення та прискорену дифузію іонів Ti на поверхню. Тобто, пористий підшар TiO_2 росте та руйнує захисний щільний шар Al_2O_3 , таким чином погіршуючи корозійну стійкість покриття.

Що стосується відпалених при 900°C покриттів легованих Cr , то РСМА профілі півки № 2 показали, що на поверхні покриття утворюється зона збагачена Ti-O , за якою слідує зона Al-Cr-O , що збільшується по мірі того, як сигнал зонду переміщується до внутрішньої частини покриття (рис. 6, а). Збагачена Ti-O зона виявилася більш щільною для півки з меншим вмістом Cr , що свідчить про зменшення дифузії Ti на поверхню, тобто про позитивний вплив легування хромом на корозійну стійкість покриття. Щільна фаза Al-Cr-O , що утворюється на межі поділу півка/оксид захищає покриття від подальшого окиснення, що підтверджується дуже низьким приростом маси, зареєстрованим методами термогравіметрії. Подібну структуру окалини спостерігали автори [28], які досліджували півку $\text{Cr}_{0,40}\text{Ti}_{0,22}\text{Al}_{0,36}\text{Si}_{0,02}\text{N}$ при режимі відпалу 900°C протягом 2 год.

Таким чином, для ізотермічних досліджень, що проводилися при 900°C , TiAlN -покриття леговане Cr стримує швидку дифузію Ti на поверхню за рахунок утворення внутрішнього захисного аморфного шару Al-Cr-O , або як у випадку покриття з підвищеним вмістом Cr — кристалічного шару $\text{Cr}(\text{Al})_2\text{O}_3$. Такі шари гальмують або дифу-

Рис. 6. Морфологія поперечного перерізу та спектр РСМА відпалених 2 год при 900°C покриттів: № 2 (а); № 4 (б).

Fig. 6. Morphology of cross section and EDX line scan of the annealed at 900°C for 2 h coatings: No. 2 (a), No. 4 (b).

зію іонів Ti на поверхню, або внутрішню дифузію O в глибину плівки TiAlCrN і, таким чином, підвищують корозійну стійкість. Зазначимо, що вже невелике додавання Cr є достатньо ефективним для поліпшення корозійної стійкості покриттів.

Збагачені Cr покриття відпалені при 1000°C також проявляли структурні зміни у порівнянні з вихідним станом. Мікроструктура поперечного перерізу покриттів, показаних на рис. 7, ясно демонструє, що збільшення вмісту Cr в покритті поступово зменшує товщину шару окалини, що добре узгоджується з ізотермічними кривими окислення на рис. 3. РСМА профіль плівки № 2 (рис. 7, а) виявив на поверхні плівки шар Ti–O, під яким утворюється шар Al–Cr–O. Плівка № 3 демонструє аналогічну структуру окалини, однак, як її загальна товщина, так і товщина окремих оксидних прошарків є меншими. РСМА профіль знову виявляє шар Ti–O на поверхні покриття і шар Al–Cr–O під ним. Однак, останній є набагато менш пористим. Що стосується покриття № 4 з найбільшим вмістом Cr, то на його поверхні утворився щільний моношар товщиною близько 170 нм (рис. 7, в), який можна охарактеризувати як Cr(Al)₂O₃. Цей щільний оксидний шар, імовірно, є більш ефективним дифузійним бар'єром, ніж шари Al₂O₃ та Al–Cr–O, зафіксовані в плівках TiAlN та TiAlCrN (з низьким та середнім вмістом Cr).

Таким чином, проведені дослідження виявили, що механізм окиснення тонких плівок системи TiAlCrN є складним і залежить як від температури, так і від вмісту Cr. Встановлено, що додавання Cr підвищує корозійну стійкість досліджуваних покриттів. При 900°C окалина, що утворилася на поверхні покриттів TiAlCrN відрізняється від сукупності оксидів на поверхні базової плівки TiAlN і залежить від вмісту Cr в плівці. Хром сприяє утворенню захисного аморфного шару Al–Cr–O під тонким поверхневим шаром Ti–O для плівок з невеликим вмістом Cr (покриття № 2, 3). Ці шари перешкоджають як швидкій дифузії іонів Ti на поверхню, так і внутрішній дифузії кисню. На покритті з найбільшим вмістом Cr утворюється зовсім інша окалина: на поверхні плівки формується захисний шар Cr(Al)₂O₃. На початковій стадії окиснення плівок № 2 і 3 в першу чергу утворюється Al–O, оскільки алюміній має більшу спорідненість до кисню, порівняно з Ti і Cr. Однак титан швидко дифундує на поверхню, формуючи шар Ti–O одночасно окиснюючи як Al, так і Cr під ним. На поверхні плівки № 4 внаслідок великої кількості Cr утворюється шар Cr(Al)₂O₃. Через деякий час товщина внутрішнього шару Al–Cr–O або Cr(Al)–O стає достатньою, щоб значно затримати подальше окиснення.

Відпал при температурі 1000°C веде до утворення аналогічних систем оксидів, як і для 900°C, але з більшою товщиною шару окалини (рис. 7). Покриття з низьким і проміжним вмістом Cr демонструють двошарову структуру окалини: шар TiO₂ на поверхні і під

ним компактний шар $(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_3$.

Подібно до покриттів з високим вмістом Cr, відпалених при 900°C , на початку окиснення швидка дифузія іонів Ti веде до поча-

Рис. 7. Морфологія поперечного перерізу і РСМА профілі плівок після відпалу протягом 2 год при 1000°C : № 2 (а), № 3 (б), № 4 (в).

Fig. 7. Morphology of cross section and EDX line scan of the annealed 1000°C for 2 h coatings: No. 2 (a), No. 3 (б), No. 4 (в).

ткового утворення шару Ti–O і, відповідно, до утворення підшару Cr–Al–O. Однак завдяки посиленій дифузії товщина шару окалини є більшою. У покритті № 3 зростання шару окалини протікає повільніше, ніж для плівки № 2, завдяки більшому вмісту Cr. Таким чином, утворюється підшар Al–Cr–O, збагачений на Cr, який є більш стійким до дифузії іонів Ti. Кінетика окиснення знижується і, отже, корозійна стійкість плівки поліпшується. Нарешті, у плівці № 4, завдяки найбільшому вмісту Cr, на поверхні швидко формується тонкий шар оксиду Cr₂O₃, який може містити Al, а також залишкові ділянки TiO₂ на самій поверхні. Такий шар ще більш ефективно знижує дифузійні іони всередину і назовні і, отже, покращує корозійну стійкість покриття.

4. ВИСНОВКИ

В даній роботі встановлено вплив легування хромом багатошарових тонких плівок TiAlN на їх корозійну стійкість. Показано, що у покриттів з добавками Cr суттєво зростає точка початку окиснення у порівнянні з нелегованим покриттям, а також поліпшується корозійна стійкість. Базова плівка Ti_{0,47}Al_{0,46}N відпалена при 800°C демонструє параболічний приріст окиснювальної маси при нагріванні, який контролюється процесом росту захисного шару Al₂O₃ над пористим шаром TiO₂. При відпалі 900°C процеси окиснення прискорюються, внаслідок чого відбувається дифузія титану на поверхню і руйнування захисного шару Al₂O₃. Легування Cr покращує корозійну стійкість покриттів. Приріст окиснювальної маси при нагріванні TiAlCrN покриттів виявився незалежним від вмісту хрому у плівці. При окисненні на поверхні покриттів Ti_{0,30}Al_{0,46}Cr_{0,26}N та Ti_{0,28}Al_{0,34}Cr_{0,42}N утворюється окалина, що складається з зовнішнього шару Ti–O і внутрішнього шару Al–Cr–O. В плівці з найбільшим вмістом хрому кінетика окиснення контролюється утворенням щільного поверхневого шару Cr(Al)₂O₃.

ПОДЯКА

Дана робота була підтримана та профінансована Комісією з технологій та інновацій (СТІ, Швейцарія) програмою TopNano21. Автори висловлюють щирі подяки Центру електронної мікроскопії CIME-EPFL (Лозанна, Швейцарія) за доступ до обладнання для проведення досліджень.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. Y. C. Chim, X. Z. Ding, X. T. Zeng, and S. Zhang, *Thin Solid Films*, **517**: 4845

- (2009).
2. V. H. Derflinger, A. Schütze, and M. Ante, *Surf. Coat. Technol.*, **200**: 4693 (2006).
3. D. Li, J. Chen, C. Zou, J. Ma, P. Li, and Y. Li, *J. Alloys Compd.*, **609**: 239 (2014).
4. L. Chen, J. Paulitsch, Y. Du, and P. H. Mayrhofer, *Surf. Coat. Technol.*, **206**: 2954 (2012).
5. B. Yang, L. Chen, K. K. Chang, W. Pan, Y. B. Peng, Y. Du, and Y. Liu, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **35**: 235 (2012).
6. Y. X. Xu, L. Chen, B. Yang, Y. B. Peng, Y. Du, J. C. Feng, and F. Pei, *Surf. Coat. Technol.*, **235**: 506 (2013).
7. O. Nakonechna, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 5: 621 (2019).
8. Y. X. Xu, L. Chen, F. Pei, and Y. Du, *Surf. Coat. Technol.*, **304**: 512 (2016).
9. S. Q. Wang, L. Chen, B. Yang, K. K. Chang, Y. Du, J. Li, and T. Gang, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **28**: 593 (2010).
10. L. Zhu, M. Hu, W. Ni, and Y. Liu, *Vacuum*, **86**, Iss. 12: 1795 (2012).
11. P. H. Mayrhofer, R. Rachbauer, and D. Holec, *Scr. Mater.*, **63**: 807 (2010).
12. C. M. Koller, R. Hollerweger, C. Sabitzer, R. Rachbauer, S. Kolozsvári, J. Paulitsch, and P. H. Mayrhofer, *Surf. Coat. Technol.*, **259**, Part C: 599 (2014).
13. R. Rachbauer, D. Holec, and P. H. Mayrhofer, *Surf. Coat. Technol.*, **211**: 98 (2012).
14. M. Moser, D. Kiener, C. Scheu, and P. H. Mayrhofer, *Materials*, **3**: 1573 (2010).
15. L. Chen, D. Holec, Y. Du, and P. H. Mayrhofer, *Thin Solid Films*, **519**: 5503 (2011).
16. Y. X. Xu, L. Chen, F. Pei, Y. Du, Y. Liu, and J. L. Yue, *Thin Solid Films*, **565**: 25 (2014).
17. H. Lind, R. Forsen, B. Alling, N. Ghafoor, F. Tasnadi, M. P. Johansson, I. A. Abrikosov, and M. Oden, *Appl. Phys. Lett.*, **99**: 3 (2011).
18. K. Yamamoto, T. Sato, K. Takahara, and K. Hanaguri, *Surf. Coat. Technol.*, **174–175**: 620 (2003).
19. Y.-Y. Chang, D.-Y. Wang, and C.-Y. Hung, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, Iss. 5–6: 1702 (2005).
20. D. A. Delisle and J. E. Krzanowski, *Thin Solid Films*, **524**: 100 (2012).
21. P. Li, L. Chen, S. Q. Wang, B. Yang, Y. Du, J. Li, and M. J. Wu, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **40**: 51 (2013).
22. L. A. Donohue, I. J. Smith, W. D. Münz, I. Petrov, and J. E. Greene, *Surf. Coat. Technol.*, **94**: 226 (1997).
23. L. A. Donohue, D. B. Lewis, W. D. Münz, M. M. Stack, S. B. Lyon, H. W. Wang, and D. Rafaja, *Vacuum*, **55**: 109 (1999).
24. I. Wadsworth, I. J. Smith, L. A. Donohue, and W. D. Munz, *Surf. Coat. Technol.*, **94**: 315 (1997).
25. M. Stueber, H. Holleck, H. Leiste, K. Seemann, S. Ulrich, and C. Ziebert, *J. Alloys Compd.*, **483**: 321 (2009).
26. F. Vaz, L. Rebouta, M. Andritschky, M. F. da Silva, and J. C. Soares, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**: 1971 (1997).
27. H. C. Barshilia, M. S. Prakash, A. Jain, and K. S. Rajam, *Vacuum*, **77**: 169 (2005).
28. Y.-Y. Chang and C.-Y. Hsiao, *Surf. Coat. Technol.*, **204**: 992 (2009).