

PACS numbers: 52.77.Dq, 61.05.cp, 62.20.Qp, 68.60.Bs, 81.07.Bc, 81.15.-z

Использование импульсной ионной стимуляции для модификации структурно-напряжённого состояния и механических свойств вакуумно-дуговых TiN-покрытий

А. А. Андреев, М. А. Волосова^{*}, В. Ф. Горбань^{**}, С. Н. Григорьев^{*},
Н. В. Киданова^{***}, О. В. Соболев^{***}, В. А. Столбовой, В. Е. Фильчиков^{***}

*ННЦ «Харьковский физико-технический институт»,
ул. Академическая, 1,
61108 Харьков, Украина*

^{}ФГБОУ ВПО «Московский государственный
технологический университет «СТАНКИН»»,
пер. Вадковский, 3а,
127055 Москва, Россия*

*^{**}Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3,
03142 Киев, Украина*

*^{***}Национальный технический университет «ХПИ»,
ул. Фрунзе, 21,
61002 Харьков, Украина*

Исследовано влияние импульсной стимуляции при вакуумно-дуговом методе получения TiN-покрытий на изменение их структуры, субструктуры и напряжённо-деформированного состояния. Установлено, что импульсная стимуляция позволяет протекать при формировании покрытий релаксационно-упорядочивающим процессам. Это проявляется в уменьшении деформации на макроструктурном и субструктурном уровнях и снижении величины периода решётки в ненапряжённом сечении. Отмеченные в результате импульсной стимуляции структурные эффекты приводят к получению вакуумно-дуговых покрытий высокой твёрдости, достигающей 62 ГПа.

Досліджено вплив імпульсної стимуляції при вакуумно-дуговому методі одержання TiN-покривів на зміну їх структури та напружено-деформованого стану. Встановлено, що імпульсна стимуляція уможливило перебіг при формуванні покривів релаксаційно-впорядкувальних процесів. Це проявляється в зменшенні деформації на макроструктурному та субструктурному рівнях і зниженні величини періоду ґратниці в ненапруженому перерізі. Спостережувані внаслідок імпульсної стимуляції структу-

рні ефекти призводять до одержання вакуумно-дугових покриттів високої твердості, яка доходить до 62 ГПа.

Influence of high-voltage pulse stimulation during vacuum-arc deposition of TiN coatings on changes in the TiN-coating structure, substructure and stressedly deformed state is investigated. As revealed, the pulsed stimulation permits the occurrence of relaxation processes during coating formation. This manifests itself in the strain decrease at macro- and substructural levels, and in the lattice-spacing decrease in the stress-free cross section. The observed structural effects resulting from pulsed stimulation lead to the formation of vacuum-arc coatings with high hardness that reaches 62 GPa.

Ключевые слова: вакуумно-дуговые TiN-покрытия, структура, напряженное состояние, высоковольтный импульсный потенциал смещения.

(Получено 14 февраля 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Среди различных методов получения покрытий на основе химических соединений металлов с неметаллами особый интерес представляет конденсация потоков плазмы, генерируемой вакуумным дуговым разрядом, в присутствии химически активных газов [1–5]. Изучение закономерностей формирования нанокристаллических покрытий, получаемых методом вакуумно-дугового осаждения, представляет большой научный и практический интерес в связи с высоким уровнем возбуждения, ионизации компонентов осаждаемых потоков [6–10].

При осаждении покрытий вакуумно-дуговым методом фазовый состав, структурное состояние, а, следовательно, и свойства конденсатов изменяются в широких пределах в зависимости от давления активного газа и энергии ионов осаждаемого потока плазмы. Метастабильность свойств вакуумно-дуговых покрытий определяется неравновесными условиями процесса формирования их структуры (высокие скорости охлаждения при конденсации, радиационное воздействие высокоэнергетичных частиц конденсируемого потока плазмы, сложные многокомпонентные виды межатомных связей в синтезируемых соединениях, влияние примесей и т.д.) [9–11].

С целью повышения функциональных свойств вакуумно-дуговых покрытий из наиболее используемого в настоящее время в промышленности TiN материала применяется метод ионно-плазменной имплантации и осаждения (plasma-based ion implantation with deposition (PBIID)) [12]. В этом методе к поверхности нанесения, погруженной в плазму, прикладывается высокий импульсный отрицательный потенциал, что обеспечивает условия, необходимые, чтобы атомы в окрестности столкновения претерпели значи-

тельную перестройку и, следовательно, произошла релаксация исходных напряжений в покрытии.

С целью детального исследования влияние высоковольтных импульсов на напряженное состояние, фазовый состав и структуру покрытий в работе были получены образцы при использовании вакуумно-дуговой установки, снабженной дополнительно генератором высоковольтных импульсов (рис. 1). Полированные подложки из нержавеющей стали 12Х18Н9Т с размерами $20 \times 20 \times 3$ мм и медной фольги толщиной 0,2 мм предварительно промывали щелочным раствором в ультразвуковой ванне и затем нефрасом С2-80/120. После откачивания вакуумной камеры до давления 10^{-5} мм. рт. ст. на подложки подавали отрицательный потенциал 1000 В и при токе дуги 100 А производили очистку и активацию их поверхности бомбардировкой ионами титана в течение 3–4 мин. Затем камеру наполняли азотом, на подложки подавали отрицательный потенциал смещения величиной $U_{см} = -230$ В. Для исследования влияния импульсной стимуляции на подложку в процессе осажде-

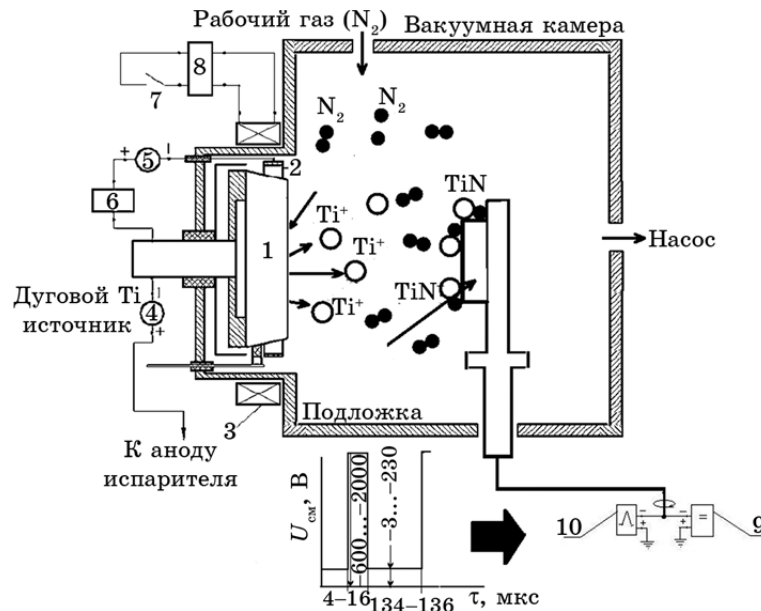


Рис. 1. Схема вакуумно-дугового процесса получения TiN-покрытий из дугового титанового источника в рабочем газе N_2 с использованием смещенного постоянного и импульсного потенциала смещения на подложке: 1 — катод, 2 — кольцевой электрод, 3 — соленоид, 4 — источник питания дугового разряда, 5 — источник питания цепи кольцевого электрода, 6 — реле, 7 — контакты реле, 8 — источник питания соленоида, 9 — источник постоянного отрицательного смещения, 10 — источник импульсного высоковольтного смещения.

ния наряду с постоянным потенциалом смещения подавали импульсы отрицательного потенциала $U_{\text{им}}$ амплитудой 0,6–0,7 кВ (оптимальный, выбранный в соответствии с результатами работы [13]), длительностью 10 мкс и частотой следования 7 кГц. Ток дугового разряда в испарителе $I_{\text{д}}$ составлял 100–110 А, давление азота $P_{\text{N}} = (0,1–3) \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

Рентгенодифрактометрические исследования структурно-напряженного состояния проводились по методикам исследования нетекстурированных и текстурированных вакуумно-дуговых конденсатов [9].

Микроиндентирование проводили на установке «Микрон-гамма» [14] при комнатной температуре (нагрузка в пределах до 0,5 Н) алмазной пирамидой Берковича (угол 65°) с автоматически выполняемыми нагружением и разгрузением на протяжении 30 с, а также записью диаграмм нагружения, выдержки и разгрузки в координатах нагрузка–глубина внедрения ($P-h$). Нагружение и разгрузку осуществляли электромагнитным воздействием на держатель индентора. Точность определения нагрузки P составила 10^{-3} Н, глубины внедрения h индентора — $\pm 2,5$ нм. Значения характеристик P , h_{max} фиксировали автоматически по данным 2 тыс. точек на диаграмме индентирования. Значения h_c , H_{IT} , E^* , E определяли с использованием соответствующих формул стандарта ISO 14577-1:2002. Для проверки точности измерений твердости в качестве реперной точки использовали монокристалл карбида кремния с твердостью 32 ГПа. Расхождения в определении характеристик твердости не превышают $\pm 1\%$.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения влияния давления рабочей азотной атмосферы на структурно-напряженное состояние формируемых вакуумно-дуговым методом пленок и покрытий использовалось напряжение смещения -230 В, как обеспечивающее наилучшую адгезию и высокие функциональные, прежде всего механические, свойства [15].

На дифракционных спектрах, полученных от покрытий, осажденных при разных значениях подаваемого постоянного отрицательного потенциала смещения, во всем исследуемом интервале рабочих давлений $P_{\text{N}} = 10^{-4}–5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., выявляются (рис. 2, а) рефлексы, присущие только одной нитридной фазе — моонитриду TiN с кубической решеткой типа NaCl (JCPDS 38-1420). В качестве характерной тенденции можно отметить рост степени совершенства текстуры с осью [111] при повышении давления, что на представленных спектрах хорошо видно по увеличению относительной интенсивности пиков двух порядков отражения от плоскости (111).

На рисунке 2, б представлены дифракционные спектры покры-

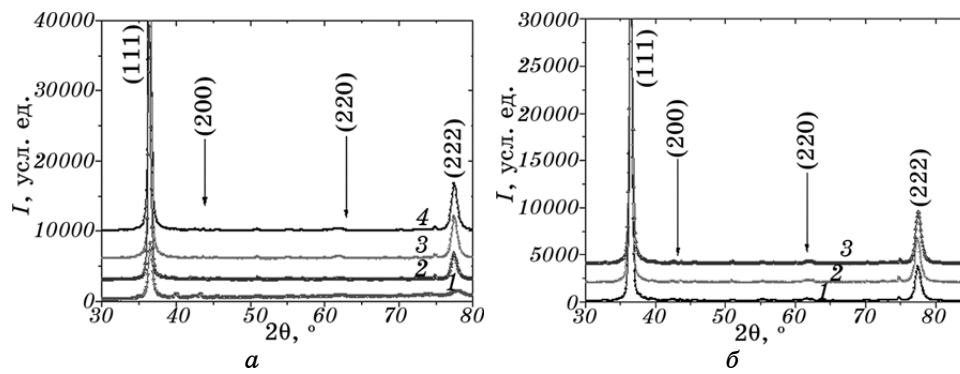


Рис. 2. Дифракционные спектры покрытий TiN, полученных при постоянном отрицательном потенциале -230 В: *a* — без импульсного воздействия при разном давлении азотной атмосферы P_N ($1 - 10^{-4}$, $2 - 9 \cdot 10^{-4}$, $3 - 1,5 \cdot 10^{-3}$, $4 - 3 \cdot 10^{-3}$ [мм рт. ст.]); *б* — при импульсном воздействии с амплитудой $0,6$ кВ (длительность 10 мкс, частота 7 кГц) и разных значениях P_N ($1 - 9 \cdot 10^{-4}$, $2 - 1,5 \cdot 10^{-3}$, $3 - 3 \cdot 10^{-3}$ [мм рт. ст.]).

тий TiN, полученных при постоянном отрицательном потенциале -230 В и разном давлении азотной атмосферы при импульсном воздействии с амплитудой $0,6$ кВ и длительностью импульсного воздействия $\approx 7\%$ от общего времени воздействия.

Видно, что импульсное воздействие не приводит к нарушению тенденции, связанной с повышением степени текстурированности покрытия при увеличении давления рабочей азотной атмосферы до $3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Различие, связанное с влиянием импульсной стимуляции, проявляется в изменении ширины дифракционных рефлексов, что определяется различием субструктурных характеристик.

Для определения субструктурных характеристик использовался метод аппроксимации формы дифракционных рефлексов функцией Коши. Обобщение полученных результатов по изменению микродеформации в зависимости от рабочего давления приведено на рис. 3, *a*. Из полученных графиков видно их немонотонное изменение, как при использовании, так и в случае отсутствия импульсного воздействия. Характерное уменьшение величины микродеформации при $P_N = 9 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст., как в случае подачи постоянного отрицательного напряжения смещения, так и при использовании импульсной стимуляции могут быть обусловлены процессами упорядочения в кристаллической решетке. Причем такое упорядочение развивается в значительной мере более интенсивно при подаче высоковольтного импульсного воздействия (рис. 3, *a*). Также к процессам упорядочения можно отнести и небольшое снижение микродеформации при $P_N > 2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. в случае стимуляции импуль-

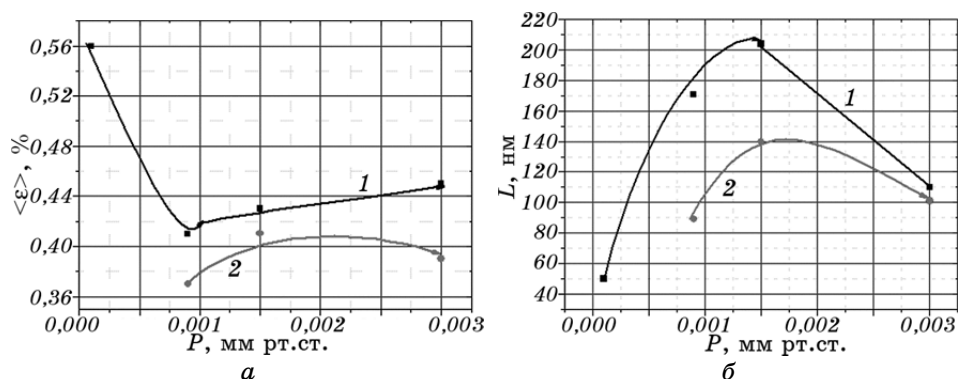


Рис. 3. Зависимость микродеформации (а) и размера кристаллитов (б) от давления рабочей атмосферы при получении покрытий в безимпульсном (1) режиме и при подаче высоковольтных импульсов (2).

сным воздействием. Однако в этом случае в сильно текстурированных кристаллитах нитрида титана воздействие импульсной стимуляции приводит к меньшему эффекту релаксации микродеформации, чем при $P_N = 9 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.

Высокое значение микродеформации при низком рабочем давлении $P_N = 10^{-4}$ мм рт. ст. обусловлено наличием вакансий в азотной подрешетке, что характерно для сравнительно низкого содержания атомов азота в приповерхностной области при малом давлении рабочей атмосферы, и вследствие этого развитием внутрикристаллитной деформации сжатия [16].

Представленная на рисунке 3, б зависимость изменения размера кристаллитов при разном давлении также немонотонная. Наименьший размер соответствует низкому давлению $P_N = 10^{-4}$ мм рт. ст. и обусловлен условиями осаждения с высокой неоднородностью из-за низкого притока атомов азота из рабочей атмосферы. При повышении давления увеличивающийся поток стимулирует рост более однородной структуры, повышая средний размер кристаллитов. Следует отметить, что в интервале давлений $9 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. вакуумные условия позволяют достигать пленкообразующим атомам поверхности с малыми потерями энергии на соударение. Импульсная стимуляция увеличивает число мест зарождения, что проявляется в уменьшении среднего размера зерен-кристаллитов по сравнению с режимами без импульсной стимуляции.

Изменение макронапряженно-деформированного состояния, определяемого по смещению дифракционных пиков при наклонной съемке ($\sin^2\psi$ -метод), в зависимости от рабочего давления представлено на рис. 4, а.

Видно, что использование импульсной стимуляции значительно уменьшает напряженно-деформированное состояние при давлении-

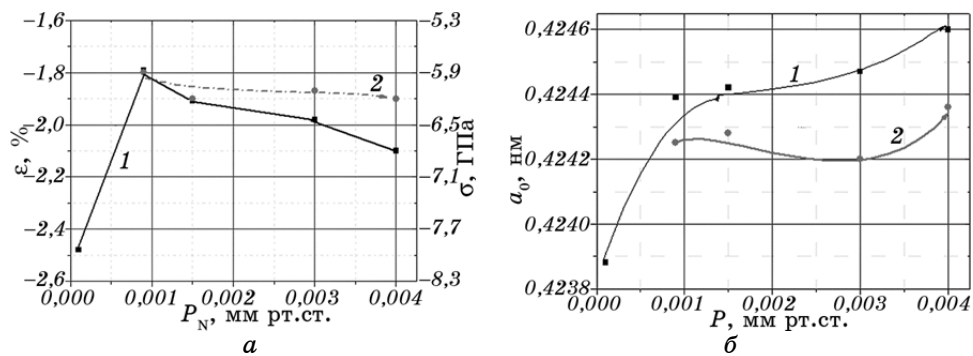


Рис. 4. Изменение напряженно-деформированного состояния (*a*) и периода решетки в ненапряженном сечении (*б*) текстурированных (111) кристаллитов покрытий TiN, полученных при постоянном отрицательном потенциале -230 В и разном давлении азотной атмосферы без импульсного воздействия (1) и при импульсной стимуляции (2).

ях $P_N > 2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. При этом величина деформации во всем диапазоне давлений при импульсной стимуляции составляет близкую величину, что, по-видимому, является следствием более равномерного распределения пленкообразующих частиц в покрытии при импульсной стимуляции процесса осаждения.

На рисунке 5 показаны типичные a - $\sin^2\psi$ -графики, полученные по методу кристаллических групп [17] в привязке углов съемки к оси текстуры [111]. Покрытия были получены при давлении $4 \cdot 10^{-3}$ торр при постоянном $U_{см} = -230$ В и импульсном воздействии с $U_{им} = -700$ В. Хорошо видно, что при нанесении в одном эксперименте относительно толстых (7 мкм) покрытий имеется явно выраженная точка пересечения, соответствующая $\sin^2\psi = 0,39$. Для нашего случая кубической решетки, считая полученное значение соответствующим ненапряженному сечению, можно оценить значение коэффициента Пуассона ν для наноструктурного пленочного состояния из соотношения $\sin^2\psi_0 = 2\nu/(1 + \nu)$, откуда $\nu \approx 0,24$, что близко к соответствующему значению для TiN в массивном состоянии [18].

Следует также отметить, что в случае нанесения покрытия на подложку из медной фольги, имеющей наименьший модуль упругости, остаточная упругая макродеформация оказывается наименьшей (наименьший угол наклона, график 3 на рис. 5). Также можно отметить, что меньшая, чем на стальной полированной подложке, деформация в случае использования твердосплавной подложки обусловлена как сильной неоднородностью поверхности по составу (кобальтовая пластичная связка и твердые карбиды), так и условиями по подготовке поверхности (высокая неоднородность и шероховатость).

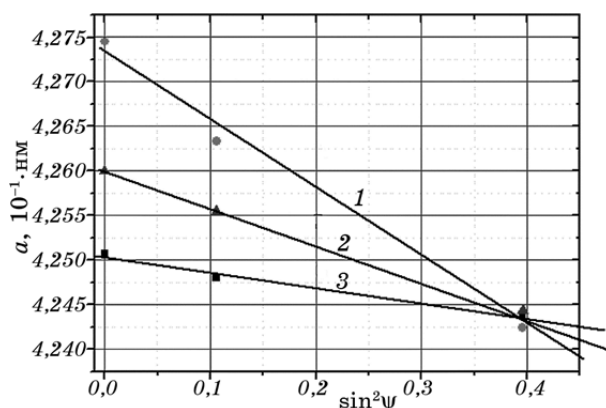


Рис. 5. Сравнительные a – $\sin^2\psi$ -графики для покрытий, полученных при $P_N = 4 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. в условиях импульсного воздействия и постоянном потенциале -230 В при осаждении на разные подложки: 1 — нержавеющая сталь, 2 — ТК-твердый сплав, 3 — медь.

Такой же эффект наблюдается и для других давлений рабочей атмосферы при осаждении.

Таким образом, если сопоставить полученные результаты деформации, определенной a – $\sin^2\psi$ -методом по смещению дифракционных пиков, и микродеформации, определенной из их уширения, то видно, что по своей величине в покрытиях на медной подложке полученное значение $-0,4\%$ практически совпадает с установленной величиной микродеформации (рис. 3, а). Поэтому остаточную деформацию в случае релаксации течением на медной подложке можно считать проявлением остаточной ориентированной микродеформации, действие которой уравнивается в масштабе зерна и проявляется в случае сильной текстуры, как в уширении дифракционных пиков, так и в их смещении. Поэтому истинная макродеформация (связанная с напряжениями I рода) в случае сильнотекстурированных покрытий несколько меньшая и не превышает в нашем случае значений $-(1,3-1,5)\%$, что соответствует действию напряжений сжатия с абсолютной величиной $4,2-4,8$ ГПа.

Исследование морфологии излома таких покрытий (рис. 6) показало, что в этом случае развивающиеся высокие деформации сжатия в покрытии в процессе его формирования стимулируют развитие компенсирующих напряжений растяжения в приграничной области подложки и в случае невысокой упругости подложки происходит ее течение в области контакта с покрытием (рис. 6). Это приводит к снятию напряжений и возможному отслаиванию покрытия от подложки.

Анализ изменения периода решетки в ненапряженном сечении ($\sin^2\psi_0 = 0,39$) в кристаллитах покрытий в зависимости от использу-

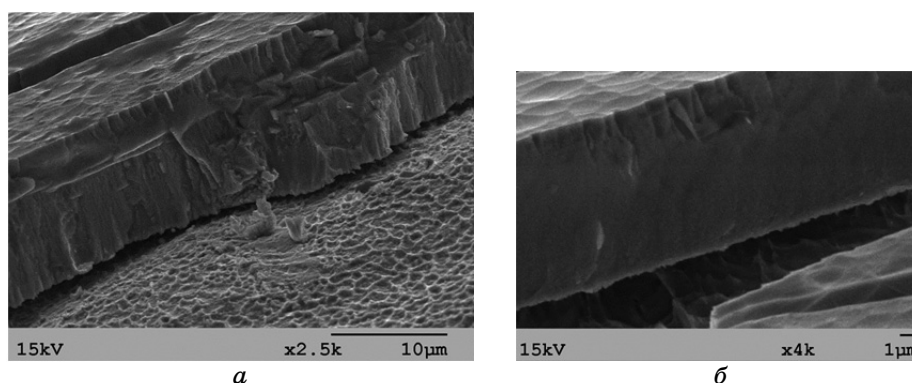


Рис. 6. Морфология излома нитридного высоконапряженного вакуумно-дугового покрытия на медной подложке при разных увеличениях.

емого рабочего давления показал (рис. 4, б), что значения периода в случае получения покрытий без импульсного воздействия выше, чем при таком воздействии (сравним кривые 1 и 2 на рис. 4, б). Полученный ход зависимостей можно объяснить с позиции упорядочивающего воздействия, как на металлическую, так и на азотную подсистемы кубической кристаллической решетки (структурный тип NaCl) покрытия, а также дополнительным вторичным распылением с поверхности азотных атомов, относительное обеднение которыми по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в случае импульсного воздействия достигает 5%.

Видно, что наибольшая деформация сжатия в покрытиях, полученных без импульсного воздействия при наименьшем рабочем давлении $P_N = 10^{-4}$ мм рт. ст., чему также соответствует наименьший период решетки в ненапряженном сечении, что может быть объяснено наименьшим содержанием атомов азота в октаэдрических междоузлиях кристаллической решетки нитрида.

Характерной особенностью покрытий, полученных с использованием высоковольтной высокочастотной импульсной стимуляции, является увеличение их твердости от значений 38–45 ГПа при «плавающем» и низком (меньше по абсолютному значению 100 В) отрицательных потенциалах смещения до сверхтвердого состояния с твердостью 60–62 ГПа при большом постоянном отрицательном потенциале смещения (с абсолютной величиной 150–230 В).

3. ВЫВОДЫ

1. В покрытиях, полученных вакуумно-дуговым реактивным (в атмосфере азота) испарением металлической титановой мишени с увеличенной энергией пленкообразующих частиц в результате по-

дачи отрицательного постоянного и импульсного смещений, формируется однофазная структура TiN с кубической решеткой структурного типа NaCl.

2. Использование импульсной стимуляции приводит к упорядочивающему эффекту, сопровождающемуся релаксацией деформированного состояния на макроструктурном и субструктурном уровнях.

3. Коэффициент Пуассона, определенный для таких покрытий, составляет 0,24, что близко к аналогичному значению в массивном состоянии.

4. Покрытия с высокочастотной стимуляцией имеют большую твердость, достигающую 62 ГПа.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Соглашение № 14.В37.21.1982 от 14 ноября 2012 г.).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. S. N. Grigoriev, A. S. Metel', and S. V. Fedorov, *Met. Sci. Heat Treatment*, **54**, Iss. 1–2: 8 (2012).
2. O. V. Sobol', A. A. Andreev, S. N. Grigoriev et al., *Probl. Atomic Sci. Technol.*, Iss. 4: 174 (2011).
3. S. N. Grigoriev, Yu. A. Melnik, A. S. Metel' et al., *Instrum. Exp. Tech.*, **52**, Iss. 5: 731 (2009).
4. A. S. Metel', S. N. Grigoriev, Yu. A. Melnik et al., *Plasma Phys. Reports*, **37**, Iss. 7: 628 (2011).
5. М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, А. М. Могилевский, *Вестник МГТУ «Станкин»*, **2**, № 4: 24 (2011).
6. И. И. Аксенов, *Вакуумная дуга в эрозийных источниках плазмы* (Харьков: НИЦ ХФТИ: 2005).
7. A. S. Metel', S. N. Grigoriev, Yu. A. Melnik et al., *Instrum. Exp. Tech.*, **55**, Iss. 2: 288 (2012).
8. A. S. Metel', S. N. Grigoriev, Y. A. Melnik, and V. V. Panin, *Plasma Phys. Reports*, **35**, Iss. 12: 1058 (2009).
9. А. А. Азаренков, О. В. Соболев, А. Д. Погребняк, В. М. Береснев, *Инженерия вакуумно-плазменных покрытий* (Харьков: Изд-во ХНУ им. Каразина: 2011).
10. А. А. Азаренков, О. В. Соболев, А. Д. Погребняк, В. М. Береснев, С. В. Литовченко, О. Н. Иванов, *Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности* (Сумы: Сумской государственной университет: 2012).
11. O. V. Sobol', A. A. Andreev, S. N. Grigoriev et al., *Met. Sci. Heat Treatment*, **54**, Iss. 1–2: 28 (2012).
12. M. M. M. Bilek, D. R. McKenzie, R. N. Tarant, S. H. M. Lim, and D. G. McCulloch, *Surf. Coat. Technol.*, **156**: 136 (2003).
13. O. V. Sobol', A. A. Andreev, S. N. Grigoriev, V. F. Gorban', M. A. Volosova, S. V. Aleshin, and V. A. Stolbovoi, *Met. Sci. Heat Treatment*, **54**, Iss. 3–4: 195 (2012).

14. E. Aznakaev, *Proc. of the International Conference 'Small Talk-2003'* (USA, San Diego: 2003), p. 8.
15. И. И. Аксенов, А. А. Андреев, В. А. Белоус, В. Е. Стрельницкий, В. М. Хороших, *Вакуумная дуга: источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование* (Киев: Наукова думка: 2012).
16. S. N. Grigoriev, Yu. A. Melnik, A. S. Metel' et al., *Instrum. Exp. Tech.*, **52**, Iss. 4: 602 (2009).
17. C. Genzel and W. Reinmers, *phys. stat. sol. A*, **166**, No. 2: 751 (1998).
18. Р. А. Андриевский, И. И. Спивак, *Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе: Справочное издание* (Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение: 1989).