

СТРУКТУРА ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ НАНЕСЕНИЕМ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ ТИТАНА И УГЛЕРОДА

В.П. Казаченко, Н.И. Семченко, А.Н. Попов

*Белорусский государственный университет транспорта (Гомель)
Беларусь*

Поступила в редакцию 19.02.2009

В работе с помощью КР-, РФЭ-, электронной Оже-спектроскопии с ионным травлением и атомно-силовой микроскопии была изучена структура многослойных покрытий на аустенитной нержавеющей стали, которые формировались последовательным нанесением в одном технологическом цикле наноразмерных слоев титана и алмазоподобного углерода дуговым и импульсно-дуговым методом соответственно. Показано, что при формировании многослойного покрытия образовывались межфазные слои благодаря концентрационной и ионно-стимулированной диффузии, в основном, атомов углерода. Исследовано влияние температуры отжига на воздухе на структуру углеродной фазы и распределение химических элементов по толщине покрытия.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из эффективных методов модифицирования поверхности является нанесение алмазоподобных покрытий (АПП), в частности, на поверхность изделий, выполненных из нержавеющей аустенитных сталей, которые склонны к локальной коррозии в средах, содержащих ионы хлора и брома, и имеют низкие триботехнические свойства [1]. АПП на аустенитных сталях, как правило, формируют методами PVD, которые позволяют наносить их со скоростями, существенно превышающими скорости нанесения CVD методов и, что особенно важно, без существенного нагрева изделий [2]. Связано это с тем, что длительный нагрев таких сталей до температур выше 500 °С приводит к значительному ухудшению их коррозионной стойкости [3]. Нанесение АП покрытий PVD методами происходит в сильно неравновесных условиях. Вследствие этого они имеют значительные внутренние напряжения, которые ухудшают их адгезионную прочность, что, в свою очередь, приводит к ухудшению во времени защитных и триботехнических свойств. Одним из способов снижения внутренних напряжений является создание покрытий, содержащих чередующиеся углеродные слои и слои пластичных металлов [4], а также термическая обработка формируемых систем [5, 6]. Ранее нами было показано, что отжиг в атмосфере воздуха многослойных

наноразмерных покрытий, полученных последовательным нанесением из продуктов эрозии материала катода, выполненного из титана и углерода, в дуговом и импульсно-дуговом разряде, приводит к значительному улучшению их адгезионных, триботехнических и защитных свойств в растворе, содержащем ионы хлора [7].

Целью данной работы являлось исследование структуры однослойных и наноразмерных многослойных покрытий, сформированных последовательным нанесением слоев титана и углерода с подслоем нитрида титана на подложке из нержавеющей аустенитной стали, а также определение влияния на структуру покрытий температуры термообработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

В качестве подложек для нанесения АП покрытий использовали образцы из аустенитной нержавеющей стали марки 316L (аналог 03X17H14M2) размером 30×20×1,5 мм. Перед нанесением покрытий образцы полировали на установке электролитно-плазменной обработки в 5% водном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [8]. После обработки параметр шероховатости поверхности образцов R_a , по данным профилометрии, был равен 0,02-0,06 мкм, а локальное значение R_a на поверхности аустенитных зерен, определенное с помощью АСМ, составляло 0,002 мкм.

Алмазоподобные покрытия получали с помощью источника плазмы импульсного катодно-дугового разряда с катодом, выполненным из графита. Слои титана и подслоя нитрида титана формировали вакуумным электродуговым методом из сепарированного потока [7]. Толщина подслоя TiN составляла 500 нм. Толщина первого слоя титана – 55 нм, остальных слоев титана и углерода – по 20 нм. В составе основного покрытия было сформировано по пять последовательно нанесенных слоев титана и углерода (Ti-АПП)5.

Образцы с покрытиями подвергали отжигу на воздухе при температурах от 100 до 375 °С в течение 1 часа.

Распределение элементов по глубине исследовали методом электронной оже-спектроскопии на спектрометре PHI-660 Perkin Elmer (USA). Распыление материала осуществлялось ионами аргона с энергией 3 кэВ, площадь области распыления составляла около 100 мкм², площадь области анализа – не более 1 мкм².

Химический состав поверхности покрытия определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью прибора PHI5300 ESCA/610 SAM.

Интенсивность комбинационного рассеяния света от пленки измеряли с помощью спектрометра Renishaw InVia Raman microscop (UK) при возбуждении неполяризованным излучением аргонового лазера на длине волны $\lambda_{exc} = 514,5$ нм. Точность определения значений величины рамановского сдвига (положение максимумов) КР-спектров покрытий была ± 2 см⁻¹, а при их математическом разложении на компоненты – не хуже ± 5 см⁻¹.

Морфологию поверхности покрытий исследовали методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью микроскопа Solver P47 PRO (NT MDT, Russia) и растровой электронной микроскопии с помощью микроскопа ESEM “Quanta 200F” (USA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе формирования многослойной системы TiN(Ti-АПП)5, как следует из элементного анализа по толщине, имели место

процессы, следствием которых являлось наличие значительного процентного содержания углерода в слоях титана, а также титана в слоях углерода (рис. 1).

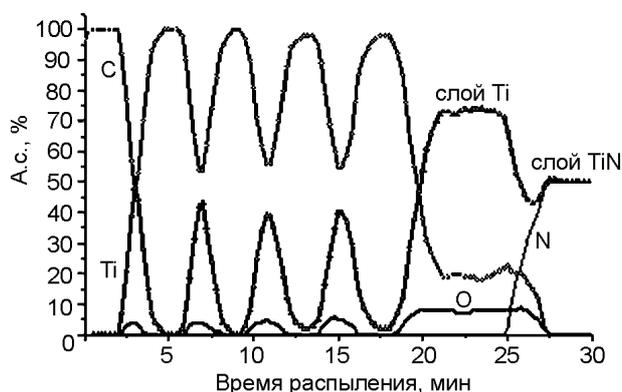


Рис. 1. Распределение химических элементов по толщине покрытия в многослойной системе по данным оже-спектроскопии

По толщине многослойного покрытия TiN(Ti-АПП)5 сохранялось периодическое распределение химических элементов. Нанесенные титановые слои включали от 48 до 56 ат.% углерода. Концентрация углерода в титановых слоях увеличивалась от поверхности к подложке. В первом от подложки слое титана, толщина которого была несколько больше остальных слоев (55 нм), имелась область постоянных значений содержания химических элементов: Ti – 75 ат.%, C – 17 ат.%, O – 8 ат.%.

В углеродных слоях многослойного покрытия, по данным оже-спектроскопии, содержалось от 0 до 2 ат.% титана. По направлению от поверхности к подложке содержание Ti в углеродных слоях увеличивалось.

Применяемые методы нанесения слоев титана и углерода предполагали наличие потоков частиц, содержащих ионы с энергией 20 – 80 эВ. Вследствие того, что нагрев образцов в процессе нанесения был не выше 200 °С, а время нанесения каждого из слоев углерода и титана составляло 60 с, т.е. общее время нанесения было равно 600 с, то, по нашему мнению, наряду с концентрационной диффузией существенную роль в формировании структуры слоев играла и ионно-стимулированная диффузия, причем преобладающей являлась диффузия углерода в титановые слои. Факт увеличения полуширины углеродных и титановых слоев по направлению от

верхних слоев к нижним, которые были нанесены первыми, свидетельствовал о том, что и после нанесения каждого слоя при формировании многослойной структуры процессы диффузии продолжались.

Отметим, что содержание углерода в титане во много раз превышало растворимость углерода в титановых сплавах. Как известно, углерод создает в титане растворы внедрения, и максимальная растворимость углерода в α -титане при температуре 920 °С составляет 0,48%, а с понижением температуры резко падает [9].

Кислород в заметных количествах в объеме покрытия наблюдался только в слоях, содержащих значительное количество титана, что являлось вполне естественным и свидетельствовало о частичном его окислении. Однако отметим, что количество неокисленного титана в этих слоях было существенно больше.

Несмотря на приведенные в работе количественные значения процентного содержания элементов по толщине покрытия, определение которого проходило через каждые 12 с ионного травления, что соответствовало эффективной толщине стравливаемого слоя порядка 2 нм, мы все же считаем, что результаты являются скорее качественными. На результаты послойного элементного анализа могут оказывать существенное влияние топография поверхности и переменный по толщине элементный состав. Топография поверхности термообработанных при температуре до 250 °С покрытий по таким параметрам как R_a , R_z , определенным с помощью АСМ, мало отличалась от топографии исходного образца. Так, при анализе АСМ-изображения площадью 2×2 мкм² для исходных слоев $R_a = 1,8$ нм, $R_z = 8,6$ нм, а для термообработанных $R_a = 1,4$ нм, $R_z = 9,6$ нм. Топография поверхности покрытий, подвергшихся ионному распылению при проведении послойного анализа, довольно сильно отличалась от топографии исходной поверхности ($R_a = 2,7$ нм, $R_z = 12,0$ нм). Так как исходная шероховатость покрытия была ниже, топографический фактор может оказывать влияние на количественные результаты послойного анализа. Тем не менее, мы считаем, что полученные результаты правильно отражают

физические процессы, происходящие в покрытиях.

В частности, сравнение результатов послойного элементного анализа покрытий с термообработанными образцами показало, что при отжиге в течение 3600 с и при температуре 250 °С профили титана и углерода совпадали в пределах погрешностей методики анализа. Отметим, что эти параметры термической обработки значительно превышали время и температуру формирования многослойной системы. Наиболее полное совпадение профилей наблюдалось для первых пяти сформированных слоев. Этот экспериментальный факт подтверждает предположение о том, что основные диффузионные процессы в покрытии происходили именно во время нанесения слоев.

Однако диффузионные процессы при термообработке все-таки имели место. Это проявлялось в том, что после отжига в слое нитрида титана был обнаружен углерод в количестве 5 ат.% и кислород в количестве 1 ат.%, что в последнем случае находилось на уровне чувствительности методики измерения. То, что отжиг в окислительной среде не приводил к увеличению содержания кислорода в слоях со значительным содержанием титана и большая часть титана (до 95 ат.%) находилась в неокисленном состоянии, дает основания для предположения о гетерогенной многофазной структуре материала в этих слоях. Оксидный слой на поверхности титановой фазы препятствовал ее дальнейшему окислению при отжиге в воздушной среде.

Отметим, что, как и ожидалось, слой нитрида титана обладал хорошими барьерными свойствами по отношению к атомам химических элементов, из которых состоит сталь. Атомы железа, никеля, хрома, входящие в состав стали, не были обнаружены в слое нитрида титана и последующих слоях покрытия до и после отжига.

По результатам анализа покрытий с помощью РФЭС в поверхностных слоях толщиной 5 – 7 нм последнего углеродного слоя титан присутствовал в количестве менее 1 ат.%. Отжиг в воздушной среде при температуре вплоть до 350 °С не вызывал увеличения содержания титана в поверхностных слоях. Только отжиг в вакууме и при более

высокой температуре – 400 °С приводил к увеличению содержания титана на поверхности. В этом случае было обнаружено 2,4 ат.% Ti в виде диоксида титана. В объеме покрытия наряду с TiO_2 имелся титан и в неокисленном состоянии. Присутствие титана в двух состояниях определялось по наличию в РФЭ-спектрах после распыления покрытия ионами аргона характерных пиков – $\text{Ti}2p_{1/2}$ с энергией связи 455,3 эВ и 460,9 эВ, соответствующих титану, и с энергией связи 458,7 эВ и 464,5 эВ, принадлежащих диоксиду титана (рис. 2).

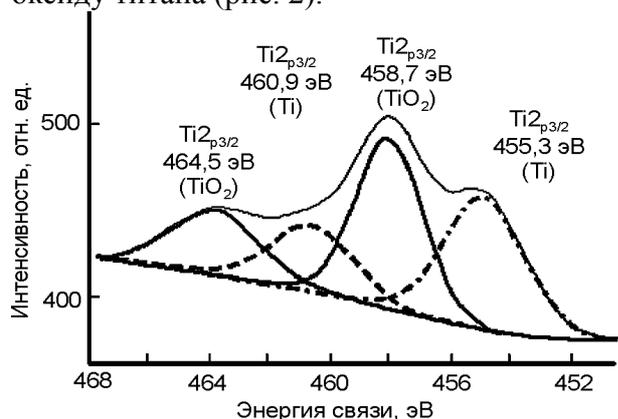


Рис. 2. РФЭ-спектр титана, находящегося в объеме покрытия.

Отметим, что отсутствие в РФЭ-спектрах пика $\text{C}1s$ с энергией связи в области 281,3 эВ свидетельствует о том, что химические соединения углерода с титаном в процессе формирования многослойной системы не образовывались.

Повышение температуры термообработки в воздушной среде выше 375 °С приводило к местному вздутию и отслаиванию покрытия (рис. 3), что связано с началом интенсивного

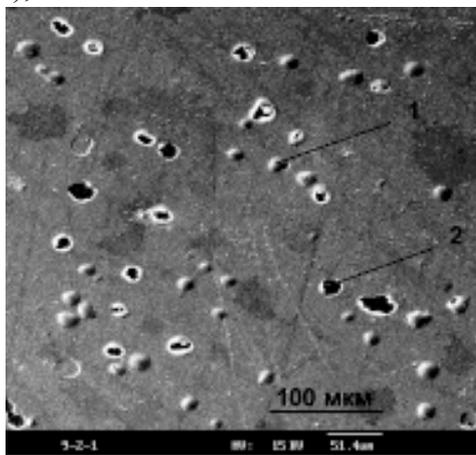


Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности покрытия после термообработки при температуре 375 °С: 1 – область вздутия, 2 – область отслаивания.

окисления углеродных слоев, которое сопровождалось объемным газовыделением.

Структура углерода в многослойном наноразмерном и однослойном покрытии (толщиной около 300 нм), по данным КР-спектроскопии, различалась существенным образом. В обоих случаях КР-спектры в диапазоне 1100 – 1800 см^{-1} представляли собой широкую слабоструктурированную полосу (рис. 4), которая хорошо аппроксимировалась лишь двумя гауссовыми контурами, обычно обозначаемыми как D и G полосы. Такой вид спектров является характерным для аморфного безводородного углерода. Параметры КР-спектров, полученные путем разложения на гауссовы D и G полосы, для многослойной структуры и однослойного углеродного покрытия приведены в табл. 1.

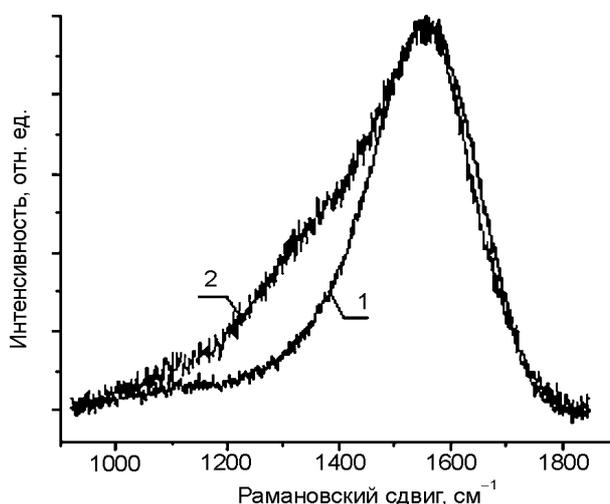


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния одно- (1) и многослойного покрытий (2); интенсивность спектра (2) увеличена в 3,7 раза.

Известно, что в аморфных углеродных пленках величина рамановского сдвига вышеупомянутых полос может меняться за счет изменения и разупорядочения длин межуглеродных связей, деформированных графитных sp^2 -кластеров, изменения их размеров и распределения по размерам, а также внутренних напряжений [10].

В КР спектрах исследуемых покрытий положения максимумов D и G полос находились в областях 1360 – 1470 см^{-1} и 1560 – 1580 см^{-1} соответственно. Для всех покрытий полоса D , которая свойственна разупорядоченному аморфному и микрокристаллическому углероду, проявлялась лишь как плечо

Таблица 1

Параметры компонент КР-спектров покрытий

Покрытие	Температура отжига, °С	I_D/I_G	D-полоса			G-полоса		
			I	$\Delta\omega$, см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹	I	$\Delta\omega$, см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹
TiN(Ti-АПП)5	–	0,56	438	1413	284	779	1570	165
	150	0,45	352	1419	313	775	1570	178
	250	0,49	447	1419	284	911	1575	166
	350	0,57	403	1466	293	709	1579	156
АПП	–	0,11	456	1361	157	4206	1561	194

G полосы, что свидетельствует о небольшой концентрации в углеродных слоях кластеров ароматических колец, при этом они малы по размеру и сильно искажены деформациями связей и валентных углов. G полоса, как известно, ответственна за колебания растяжения-сжатия сопряженных sp²-связей в ароматических и цепочечных молекулах.

Отметим, что для многослойной структуры с периодическим изменением концентрации спектры комбинационного рассеяния света дают интегральную по толщине информацию о структуре углерода. При этом очевидно, что наибольший вклад в полученные КР-спектры вносило неупругое рассеяние на поверхностных слоях, содержащих углерод.

Для однослойного покрытия отношение интенсивностей полос I_D/I_G было равно 0,11 (табл. 1), и рассчитывалось по высоте абсолютных максимумов пиков (I) в рамановском спектре. Это значение характерно, как известно, для АПП с высоким – до 80% – содержанием атомов углерода с sp³-гибридизованными связями [11]. Для покрытия TiN(Ti-АПП)5 отношение I_D/I_G было значительно выше – 0,56, что свидетельствовало о меньшем количестве sp³-гибридизованных связей атомов углерода и, соответственно, большем содержании графитоподобных структур с ароматическими sp²-гибридизованными связями.

По нашему мнению, обнаруженное существенное изменение количества соотношения sp³- и sp²-гибридизованных связей в углеродной фазе многослойного покрытия, по сравнению с однослойным, обусловлено диффузией углерода в титановые слои, образующего в них графитоподобные структуры, а также диффузионным легированием угле-

родных слоев титаном, который способствовал их графитизации [12].

Таким образом, мы считаем, что в слоях с малым содержанием титана углерод в основном находится в аморфном алмазоподобном состоянии с высоким содержанием sp³-гибридизованных атомов, а титановые слои, нанесенные вакуумным электродуговым методом, состоят из поверхностно окисленных кластеров металла и кластеров шестиатомных ароматических колец с сопряженными sp²-связями, т.е. углерод в титановом слое находится преимущественно в графитоподобном состоянии.

Как было показано выше, отжиг на воздухе не оказывал существенного влияния на распределение химических элементов по толщине многослойного покрытия. Основное воздействие отжига состояло в изменении структуры углеродной фазы. Это проявлялось в изменениях параметров D и G полос в КР-спектрах (табл. 1) и приводило к немонотонному изменению отношения I_D/I_G (рис. 5).

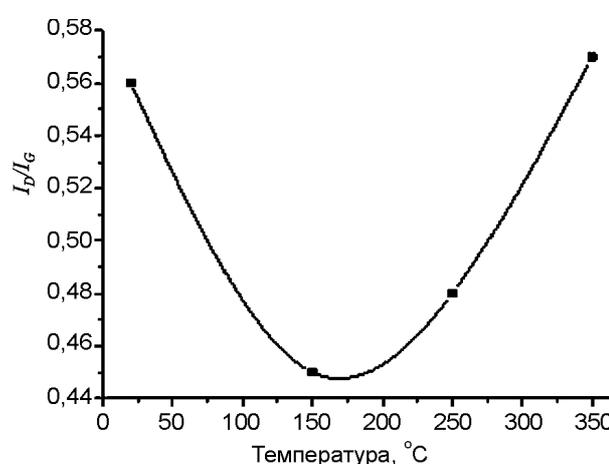


Рис. 5. Изменение отношения I_D/I_G с увеличением температуры отжига покрытий TiN(Ti-АПП)5 в воздушной среде.

При температуре отжига 150 °С, которая соответствовала минимуму отношения I_D/I_G , имело место увеличение полуширины D полосы $\Delta\nu$ на $\sim 30 \text{ см}^{-1}$, небольшое смещение максимума $\Delta\omega$ в коротковолновую область и уменьшение ее интенсивности. При этом положение максимума и интенсивность G -полосы не изменялись, и происходило лишь ее небольшое уширение на величину 13 см^{-1} . Такие изменения связаны с преобладанием процессов уменьшения в исследуемом покрытии размеров кластеров ароматических колец и длин связей между атомами углерода, а также с увеличением фракции цепочечных sp^2 -фрагментов, вероятно, за счет разрыва напряженных кольцевых углеродных структур. Несомненно, что эти процессы приводили к снятию внутренних напряжений в аморфной углеродной матрице.

Повышение температуры отжига до 250 °С характеризовалось отсутствием изменения положения D и G полос, заметным увеличением их интенсивностей, некоторым уменьшением полуширины, а также ростом величины I_D/I_G (рис. 5), что может быть связано с увеличением числа ароматических колец, ростом размеров графитоподобных кластеров (коалесценции колец) и их внутреннем упорядочении.

Повышение температуры отжига до 350 °С приводило к значительному смещению D полосы в высокочастотную область спектра – на 47 см^{-1} , ее уширению и снижению интенсивности. Для G полосы имело место небольшое смещение в том же направлении максимума, некоторое сужение и снижение ее интенсивности. При этом увеличивалось значение величины I_D/I_G , которое показывает общую тенденцию углеродной матрицы к графитизации. Поэтому при температуре отжига $T = 350 \text{ °С}$ вероятно происходили процессы образования кольцевых структур, уменьшения размеров кластеров ароматических колец и дальнейшего упорядочения в имеющихся графитоподобных кластерах. На эти процессы при такой высокой температуре термообработки оказывает влияние окисление с выделением в качестве продуктов реакции газобразных оксидов углерода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что в процессе формирования многослойной системы последовательным нанесением наноразмерных слоев Ti и АПП образовывались межфазные слои благодаря концентрационной и ионно-стимулированной диффузии атомов углерода. Структура этих слоев состояла из графитоподобных кластеров и поверхностно окисленных кластеров титана. В АП слоях углерод находился в аморфном алмазоподобном состоянии с высоким содержанием sp^3 -гибридизированных атомов. Термообработка в атмосфере воздуха приводила как к разрыву напряженных углеродных связей в кольцевых структурах, так и к образованию из цепочечных sp^2 -фрагментов ароматических колец, их коалесценции в кластеры и внутреннему упорядочению, при этом второй процесс преобладал при температурах отжига выше $T = 150 \text{ °С}$.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sevidova E.K., Strel'nitskij V.E., Volkov Yu. Ya., Pupan L.I. Effect of diamond-like carbon coatings on electrochemical behavior of metal biomedical materials//Proc. of 4th Int. Symp. of Diamond Films and Related Materials (Kharkov), Ukraine. – 1999. – P. 224-227.
2. Аксенов И.И., Стрельницкий В.Е. Синтез безводородных пленок алмазоподобного углерода//Труды 12го международного симпозиума “Тонкие пленки в электронике” (Харьков). – 2001. – С. 96-105.
3. Ульянин Е.А. Коррозионно-стойкие стали и сплавы. Справочник. – М.: Металлургия, 1991. – 256 с.
4. Voevodin A.A., Schneider J.M., Rebhol C., Matthews A. Multilayer composite ceramic-metal-DLC coatings for sliding wear applications//Tribology international. – 1996. – Vol. 2, № 7. – P. 559-570.
5. Grill A. Diamond-like carbon: state of the art//Diamond and Related Materials. – 1999. – № 8. – P. 428-434.
6. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon//Materials Science and Engineering. – 2002. – R. 37. – P. 129-281.

7. Семченко Н.И., Казаченко В.П., Попов А.Н. Влияние температуры отжига на защитные и триботехнические свойства многослойных алмазоподобных покрытий//Трение и износ. – 2006. – Т. 27, № 4. – С. 403-408.
8. Алексеев Ю.Г., Кособуцкий А.А., Королев А.Ю., Нисс В.С., Кучерявый Д.В., Повжик А.А. Электролитно-плазменная обработка: особенности формирования парогазовой оболочки и ее влияние на съем материала при обработке поверхностей металлических изделий//Сб. материалов докладов международной научно-технической конференции “Порошковая металлургия: достижения и проблемы” (Минск), Беларусь. – 2005. – С. 236-245.
9. Магницкий О.Н. Литейные свойства титановых сплавов. – М.: Машиностроение, 1968. – 120 с.
10. Сморгонская Э.А., Звонарева Т.К., Иванова Е.И., Новак И.И., Иванов-Омский В.И. Однофононные рамановские спектры углерода в композитных пленках, полученных модифицированием аморфного гидрированного углерода медью и кобальтом//Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45, Вып. 9. – С. 1579-1589.
11. Ferrari A.C. Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy//Diamond and Related Materials. – 2002. – № 11. – P. 1053-1061.
12. Dai M.-J., Zhou K.-S., Lin S.-S., Hou H.-i.-J., Zhu X.-G., Li H.-W. A Study on Metal-Doped Diamond-Like Carbon Film Synthesized by Ion Source and Sputtering Technique//Plasma Processes and Polymers. – 2007. – № 4. – P. 215-219.

**СТРУКТУРА ПОКРИТТІВ,
СФОРМОВАНИХ ПОСЛІДОВНИМ
НАНЕСЕННЯМ НАНОРОЗМІРНИХ
ШАРІВ ТИТАНУ ТА ВУГЛЕЦЮ**

В.П. Казаченко, Н.И. Семченко, А.Н. Попов
У роботі за допомогою КР-, РФЕ-, електронної оже-спектроскопії з іонним травленням і атомно-силової мікроскопії була вивчена структура багат шарових покриттів на аустенітній нержавіючій сталі, які формувалися послідовним нанесенням в одному технологічному циклі нанорозмірних шарів титану й алмазоподібного вуглецю дуговим та імпульсно-дуговим методом відповідно. Показано, що при формуванні багат шарового покриття утворювалися міжфазні шари завдяки концентраційній та іонно-стимульованій дифузії, в основному, атомів вуглецю. Досліджено вплив температури відпалу на повітрі на структуру вуглецевої фази й розподіл хімічних елементів за товщиною покриття.

**STRUCTURE OF COATINGS FORMED BY
SUCCESSIVE DEPOSITION OF TITANIUM
AND CARBON NANOLAYERS**

V.P. Kazachenko, N.I. Semchenko, A.N. Popov
In this work the structure of the multilayer coatings on the austenitic stainless steel, which were formed by the successive titanium and carbon nanolayers deposition at one technological cycle by arc and pulsed arc methods correspondingly, was investigated by Raman scattering, XPS, Auger-electron spectroscopy and AFM methods. It was shown that interfacial layers formation during deposition of multilayer coating due to concentration and ion-stimulated diffusion of carbon atoms were formed generally. It was explored the influence of the annealing temperature at air on carbone phase structure and on chemical elements distribution by coating thickness.