

## Закономерности формирования структуры покрытий CrN, полученных вакуумно-дуговым испарением в атмосфере азота

О.В. Соболев<sup>1,\*</sup>, А.А. Андреев<sup>2</sup>, В.А. Столбовой<sup>2</sup>, Н.В. Пинчук<sup>1</sup>, А.А. Мейлехов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> НТУ «Харьковский политехнический институт», ул. Фрунзе, 21, 61002 Харьков, Украина

<sup>2</sup> ННЦ «Харьковский физико-технический институт», ул. Академическая, 1, 61108 Харьков, Украина

(Получено 04.11.2014, в отредактированной форме – 27.02.2015, опубликовано online 25.03.2015)

Рассмотрены вопросы структурной инженерии покрытий системы Cr-N, полученных вакуумно-дуговым испарением катода Cr в азотной атмосфере. В качестве изменяемых физико-технологических параметров использовались: давление азотной атмосферы  $(3,5...48) \cdot 10^{-4}$  Торр и отрицательный потенциал смещения, подаваемый на подложку в постоянном ( $U_b = -120$  В) и импульсном ( $U_{ip} = -1200$  В) режимах.

Увеличение давления без импульсного воздействия позволяет переходить от Cr + Cr<sub>2</sub>N фаз к текстурированным кристаллитам CrN фазы с осью [111]. Переход от металлической фазы к нитридной сопровождается уменьшением среднего размера кристаллитов. Дополнительная подача импульсного потенциала позволяет интенсифицировать процесс образования нитридов и стимулирует при высоких давлениях формирование радиационно-стойкой текстуры с осью [110].

**Ключевые слова:** Вакуумно-дуговой метод, Давление, CrN, Текстура, Субструктура, Интенсивность, Размер кристаллитов.

PACS numbers: 81.07.Bc, 61.05.cp,  
68.55.jm, 61.82.Rx

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все большее внимание уделяют связи между условиями осаждения и структурой покрытия, т.к. покрытия являются одним из наиболее эффективных инструментов придания необходимых функциональных свойств поверхности (поверхностная инженерия). Использование высокопроизводительного вакуумно-дугового метода позволяет получать материалы покрытий, которые могут работать в условиях действия высоких температур и давлений при действии агрессивных сред и интенсивного износа. К числу наиболее перспективных материалов, обеспечивающих хорошую износостойкость и коррозионную стойкость лезвийных инструментов, работающих при высоких скоростях резания, относится нитрид хрома [1-3]. Кроме того CrN проявляет высокую температурную стабильность и имеет более низкий коэффициент трения, чем TiN, который в настоящее время наиболее широко используется в промышленности [4-7].

Одним из важнейших физико-технологических параметров поверхностной инженерии при осаждении является средняя энергия формирующих покрытие частиц. Большее значение энергии приводит к увеличению подвижности атомов на поверхности при осаждении [8-10]. При одинаковых скоростях осаждения, чем больше подвижность атомов тем интенсивнее диффузия, что позволяет им глубже проникать, а также приводит к коалесценции [11]. Таким образом, при более высоких значениях энергии осаждаемых частиц наблюдаются изменения в морфологии поверхности и текстуре, что приводит к образованию пленок с более крупными зернами и меньшими дефектами. Увеличение размера зерен, зачастую сопровождается ухудшением механических

свойств. Чтобы избежать такого эффекта высокоэнергетическое воздействие проводится в импульсном режиме. При этом происходит выравнивание плоскости роста, стабилизация малоразмерного состояния кристаллитов, изменение оси текстуры, релаксация ростовых напряжений [12, 13].

В данной работе изменение энергетических параметров частиц при осаждении CrN покрытий достигалось разным давлением азотной атмосферы при осаждении и путем подачи отрицательного потенциала смещения на подложку. Для того чтобы не допустить перегрева подложки и существенного увеличения размера зерен при осаждении использовался относительно невысокий постоянный потенциал менее  $-120$  В, а более высокий потенциал  $-1200$  В подавался в импульсном режиме с частотой 7 кГц и длительностью воздействия 10 мкс.

### 2. РЕЖИМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для решения задачи структурной инженерии на модернизированной установке «Булат-6», снабженной дополнительно генератором высоковольтных импульсов, подаваемых на подложку в процессе осаждения, были получены CrN покрытия в интервале давлений азотной атмосферы  $P_N = (3,5 \cdot 10^{-4}...4,8 \cdot 10^{-3})$  Торр, при величине постоянного отрицательного потенциала смещения подаваемого на подложку  $U_b = -120$  В и высоковольтного потенциала  $U_{ip} = 1,2$  кВ, подаваемого в импульсном режиме с частотой 7 кГц и длительностью воздействия 10 мкс ( $\sim 7\%$  от общего времени нанесения). Продолжительность процесса осаждения составляла от 1 до 2 часов. В качестве подложек использовались пластины из нержавеющей стали 12X18H10T размерами  $18 \times 18 \times 2$  и медные фольги.

\* sool@kpi.kharkov.ua

Структурные исследования образцов проводились посредством РСА на установке «ДРОН-3М». Во всех исследованиях было использовано излучение Cu-K $\alpha$ . Для определения ориентационной зависимости покрытий, съемка проводилась с фокусировкой по Бреггу-Брентано в конфигурации  $\theta$ -2 $\theta$ . Средний размер кристаллитов был определен по уширению дифракционных рефлексов с использованием уравнения Селякова-Шеррера.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для анализа влияния физико-технологических параметров вакуумно-дугового метода на структуру и субструктурное состояние покрытий CrN, были получены образцы при разном давлении азотной атмосферы (в качестве основного параметра) при действии постоянного отрицательного потенциала подложки ( $U_b = -120$  В), а также дополнительного высоковольтного импульсного воздействия ( $U_{ip} = -1200$  В). Рентгendifракционные спектры покрытий без импульсного воздействия представлены на рис. 1, а при дополнительном импульсном воздействии на рис. 2.

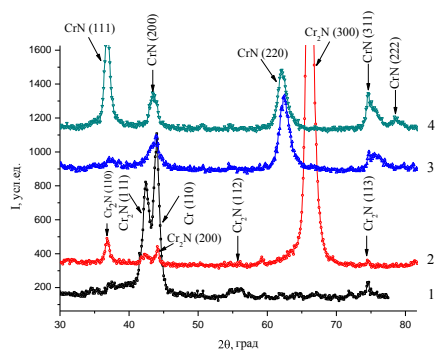


Рис. 1 – Участки дифракционных спектров покрытий системы Cr-N, полученных при  $U_b = -120$  В;  $P_N$ , Торр: 1 –  $3,5 \cdot 10^{-4}$ ; 2 –  $7,5 \cdot 10^{-4}$ ; 3 –  $1,8 \cdot 10^{-3}$ ; 4 –  $4,8 \cdot 10^{-3}$

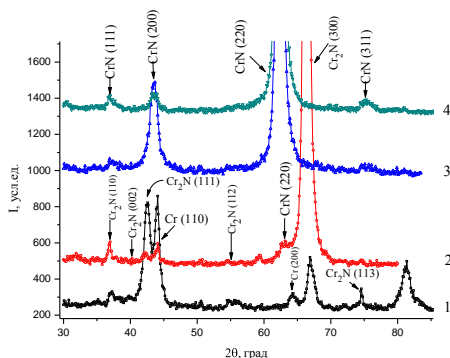


Рис. 2 – Участки дифракционных спектров покрытий системы Cr-N, полученных при  $U_b = -120$  В;  $U_{ip} = -1200$  В;  $P_N$ , Торр: 1 –  $3,5 \cdot 10^{-4}$ ; 2 –  $7,5 \cdot 10^{-4}$ ; 3 –  $1,8 \cdot 10^{-3}$ ; 4 –  $4 \cdot 10^{-3}$

Отличительной особенностью импульсного воздействия является усиление относительной интенсивности отражения от плоскости (220) при наибольшем давлении осаждения  $4,8 \cdot 10^{-3}$  Торр (рис. 2, спектр 4), в отличие от появления явно выраженной текстуры (111) при отсутствии высоковольтного воздействия (рис. 1, спектр 4).

Тот же эффект усиления (220) проявляется при давлении  $1,8 \cdot 10^{-3}$  Торр (рис. 2, спектр 3), однако в этом случае помимо основной текстуры с осью [110] перпендикулярной плоскости роста происходит формирование кристаллитов со вторым типом текстуры с осью [100].

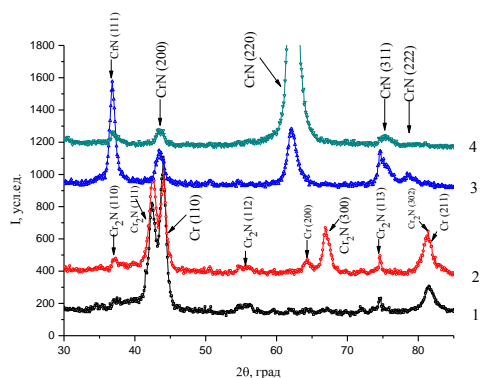
При меньшем давлении азотной атмосферы  $7,5 \cdot 10^{-4}$  Торр основной фазой, как в случае импульсного воздействия, так и без него является фаза Cr $_2$ N с осью текстуры [100]. Отметим, что при дополнительной импульсной стимуляции формируется CrN фаза с осью текстуры [110] (рис. 2, спектр 2, участок  $2\theta = 60...65^\circ$ ). Т.е. при таком давлении импульсная высоковольтная стимуляция увеличивает эффективность нитридообразования при взаимодействии с азотом рабочей атмосферы и одновременно приводит к формированию текстуры с осью [110], перпендикулярной поверхности роста.

Анализ дифракционных спектров покрытий, осажденных при наименьшем давлении  $3,5 \cdot 10^{-4}$  Торр, показал, что импульсное воздействие стимулирует и в этом случае более эффективное нитридообразование, хотя на рост кристаллитов при этом оказывает разориентирующее действие, приводя к формированию практически нетекстурированного покрытия. В этом случае при отсутствии импульсного воздействия формируется фаза Cr с осью текстуры [110] и Cr $_2$ N с осью [111] (рис. 1, спектр 1). При импульсной стимуляции повышается удельное содержание фазы Cr $_2$ N. При этом степень совершенства текстуры [111] Cr $_2$ N в значительной степени уменьшается и происходит формирование второй оси радиационно-стимулированной текстуры [100] (рис.2, спектр 1). Уменьшение степени совершенства текстуры при высоковольтном импульсном воздействии, можно связать с происходящим при этом процессом каскадообразования в приповерхностной области роста покрытия, т.к. при низком давлении практически не происходит потери энергии на столкновениях и частицы бомбардируют растущую поверхность с максимально высокой энергией, достаточной для образования каскадов [14].

Как следует из полученных результатов в случае большего давления ( $P_N = 4,8 \cdot 10^{-3}$  Торр) происходит формирование однофазных покрытий CrN (рис. 3, спектры 3 и 4). При безимпульсном режиме формируется текстура с осями [111] и [110]. Импульсное высоковольтное воздействие стимулирует рост совершенства текстуры [110]. При самом же низком давлении  $P_N = 3,5 \cdot 10^{-4}$  Торр на рентгendifракционных спектрах (рис. 3, спектры 1 и 2) выявляются рефлексы присущие фазам чистого Cr и Cr $_2$ N, что свидетельствует о слабом взаимодействии азота с хромом. Основным отличием покрытий, полученных при импульсной стимуляции, является увеличение количества фазы Cr $_2$ N.

Результаты анализа субструктурных характеристик, проведенные как с использованием уравнения Селякова-Шеррера, так и в ряде случаев с использованием метода аппроксимации [15], представлены в табл. 1.

Видно, что при низком давлении азотной атмосферы ( $3,5 \cdot 10^{-4}$  Торр), когда идет формирование



**Рис. 3** – Участки дифракционных спектров покрытий системы Cr-N, полученных при  $P_N = 3,5 \cdot 10^{-4}$  Торр (1 –  $U_b = -120$  В; 2 –  $U_b = -120$  В,  $U_{ip} = -1200$  В) и  $P_N = 4,8 \cdot 10^{-3}$  Торр (3 –  $U_b = -120$  В; 4 –  $U_b = -120$  В,  $U_{ip} = -1200$  В)

двух основных фаз – металлического Cr(N) с растворенными в решетке атомами азота и низшего нитрида Cr<sub>2</sub>N, размер кристаллитов, как в безимпульсном режиме так и с импульсным влиянием, практически не отличается и составляет для Cr величину  $L \approx (8,5...9)$  нм, а для Cr<sub>2</sub>N величину  $L \approx (6,2...6,7)$  нм. Меньшее значение среднего размера кристаллитов для нитрида хрома связано с диспергированием фаз при наличии растворенного элемента внедрения.

**Таблица 1** – Фазовый состав, плоскость текстуры и субструктурные характеристики покрытий системы Cr-N, полученных при разном давлении азотной атмосферы

$P_N$ , Торр	Фаза / плоскость текстуры	$U_b = -120$ В	$U_b = -120$ В, $U_{ip} = -1200$ В
		$L$ , нм	$L$ , нм
$3,5 \cdot 10^{-4}$	Cr <sub>2</sub> N/(111)	6,15	6,76
	Cr(N)/(110)	8,52	8,97
$7,5 \cdot 10^{-4}$	Cr <sub>2</sub> N/(300)	7,47	8,88
$1,8 \cdot 10^{-3}$	CrN/(200)	5,60	6,34
	CrN/(220)	5,85	6,19
$4,8 \cdot 10^{-3}$	CrN/(200)	5,78	6,49
	CrN/(220)	6,31	6,78
	CrN/(111)	$L = 14,71$ нм $\varepsilon = 0,26$ %	

При повышении давления до  $7,5 \cdot 10^{-4}$  Торр наблюдается увеличение среднего размера кристаллитов Cr<sub>2</sub>N фазы до 7,5 нм без импульсного воздействия и до 8,9 нм при импульсной стимуляции.

В покрытиях, полученных при большем давлении  $P_N = 1,8 \cdot 10^{-3}$  Торр, для которых выявляются рефлексы только от кристаллической CrN фазы, в случае без импульсной стимуляции размер кристаллитов в направлении обоих типов текстур [100] и [110] порядка 5,8 нм; импульсное воздействие стимулирует формирование преимущественной ориентации [110] и приводит к небольшому увеличению среднего размера кристаллитов в этом направлении до 6,2...6,3 нм.

При наибольшем давлении  $P_N = 4,8 \cdot 10^{-3}$  Торр также выявляется однофазное состояние CrN. Средний размер кристаллитов для нетекстурированной фракции во всех направлениях практически одинаков и составляет 5,8 нм и 6,4 нм для покрытий без импульсной стимуляции и с импульсной стимуляцией, соответственно. Появление оси текстуры [110] при импульсной стимуляции приводит к повышению среднего размера кристаллитов в этом направлении до 6,8 нм. В случае без импульсного воздействия при данных условиях развивается текстура [111], при среднем размере кристаллитов в направлении оси текстуры  $\approx 10$  нм. С учетом влияния действующей деформации величиной 0,26 % на уширение дифракционных рефлексов, истинное значение размера кристаллитов составляет 15 нм.

#### 4. ВЫВОДЫ

1. В диапазоне давления от  $3,5 \cdot 10^{-4}$  до  $4,8 \cdot 10^{-3}$  Торр фазовый состав покрытий, полученных вакуумно-дуговым испарением мишени из хрома изменяется от многофазного (Cr(N), Cr<sub>2</sub>N и CrN) до однофазного CrN. При наименьшем давлении происходит формирование поликристаллической структуры, а при наибольшем давлении – становится определяющей текстура с осью [111] перпендикулярной поверхности роста.

2. Подача дополнительного высоковольтного импульсного потенциала величиной  $U_{ip} = -1200$  В (длительностью  $\sim 7$  % от общего времени воздействия) приводит при низком давлении к усилению нитридообразования, что проявляется при давлении  $3,5 \cdot 10^{-4}$  Торр в формировании Cr<sub>2</sub>N фазы, а при  $P_N = 7,5 \cdot 10^{-4}$  Торр – в появлении CrN фазы.

3. При большем давлении  $(1,8...4) \cdot 10^{-3}$  Торр подача  $U_{ip}$  стимулирует образование текстуры с осью [110]. Образование текстуры [110] отвечает наименьшей энергии радиационного дефектообразования при высокой подвижности атомов, стимулированных осаждением высокоэнергетических ускоренных частиц.

4. На субструктурном уровне переход от металлической фазы Cr к нитриду при низком давлении  $P_N = 3,5 \cdot 10^{-4}$  Торр приводит к диспергированию кристаллитов, что проявляется в уменьшении среднего размер от 8,5...9,0 нм до 6,2...6,7 нм.

## Regularities of Structure Formation of Coatings CrN, Obtained by Vacuum Arc Evaporation in a Nitrogen Atmosphere

O.V. Sobol<sup>1</sup>, A.A. Andreev<sup>2</sup>, V.A. Stolbovoy<sup>2</sup>, N.V. Pinchuk<sup>1</sup>, A.A. Meylekhov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute", 21, Frunze Str., 61002 Kharkov, Ukraine

<sup>2</sup> National Science Center Kharkov Institute of Physics and Technology, 1, Akademicheskaya Str., 61108 Kharkov, Ukraine

The questions of structural engineering of Cr-N system coatings produced by vacuum arc evaporation of Cr cathode in a nitrogen atmosphere are considered. As the variable physical and technological parameters we have used the following ones: pressure of nitrogen atmosphere  $(3.5...48) \cdot 10^{-4}$  Torr and negative bias potential applied to the substrate in constant ( $U_b = -120$  V) and pulse ( $U_{ip} = -1200$  V) modes.

Increase in the pressure without pulse action allows to transfer from Cr + Cr<sub>2</sub>N phase to phase of textured CrN crystallites with [111] axis. The transition from the metallic phase to the mechanical nitride is accompanied by a decrease in the average size of crystallites. Additional supply of impulse capacity allows to intensify the process of formation of nitrides and stimulates formation at high pressure of radiation-resistant texture units with the [110] axis.

**Keywords:** Vacuum-arc method, Pressure, CrN, Texture, Substructure, Intensity, Size of crystallites.

## Закономірності формування структури покриттів CrN, отриманих вакуумно-дуговим випаровуванням в атмосфері азоту

О.В. Соболев<sup>1</sup>, А.А. Андреев<sup>2</sup>, В.А. Столбовой, Н.В. Пинчук<sup>1</sup>, А.А. Мейлехов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> НТУ «Харківський політехнічний інститут», вул. Фрунзе, 21, 61002 Харків, Україна

<sup>2</sup> ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут», вул. Академічна, 1, 61108 Харків, Україна

Розглянуто питання структурної інженерії покриттів системи Cr-N, отриманих вакуумно-дуговим випаровуванням катода Cr в азотній атмосфері. В якості змінюваних фізико-технологічних параметрів використовувалися: тиск азотної атмосфери  $(3,5...48) \cdot 10^{-4}$  Торр і негативний потенціал зсуву, що подається на підкладку в постійному ( $U_{ip} = -120$  В) і імпульсному ( $U_{ip} = -1200$  В) режимах.

Збільшення тиску без імпульсного впливу дозволяє переходити від фази Cr + Cr<sub>2</sub>N до фази текстурованих кристалітів CrN з віссю [111]. Перехід від металевої фази до нітридної супроводжується зменшенням середнього розміру кристалітів. Додаткова подача імпульсного потенціалу дозволяє інтенсифікувати процес утворення нітридів і стимулює при високих тисках формування радіаційно-стійкої текстури з віссю [110].

**Ключові слова:** Вакуумно-дугового метод, Тиск, CrN, Текстура, Субструктура, Інтенсивність, Розмір кристалітів.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- R.L. Boxman, S. Goldsmith, *Surf. Coat. Technol.* **52**, 39 (1992).
- S. Ulrich, C. Ziebert, M. Stuber, E. Nold, H. Holleck, M. Goken, E. Schweitzer, P. Schloßmacher, *Surf. Coat. Technol.* **188**, 331 (2004).
- X.M. Xu, J. Wang, J. An, Y. Zhao, Q.Y. Zhang, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 5582 (2007).
- Y.L. Su, S.H. Yao, Z.L. Leu, C.S. Wei, C.T. Wu, *Wear* **213**, 165 (1997).
- X.T. Zung, S. Zhang, C.Q. Sun, Y.C. Liu, *Thin Solid Films* **424**, 99 (2003).
- E. Martinez, J. Romero, A. Lousa, J. Esteve, *Surf. Coat. Technol.* **163-164**, 571 (2003).
- Y.C. Chim, X.Z. Ding, X.T. Zeng, S. Zhang, *Thin Solid Films* **517**, 4845 (2009).
- F.A. Smidt, *Int. Mater. Rev.* **35**, 61 (1990).
- R.M. Bradley, J.M.E. Harper, D.A. Smith, *J. Appl. Phys.* **60**, 4160 (1986).
- J.A. Thornton, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **7**, 239 (1977).
- M. Marinov, *Thin Solid Films* **46**, 267 (1977).
- J. Pelleg, L.Z. Zervin, S. Lingo, N. Croitoru, *Thin Solid Films* **197**, 117 (1991).
- G.N. Van Wyk, H.J. Smith, *Instrum. Meth.* **170**, 433 (1980).
- О.В. Соболев, А.А. Андреев, С.Н. Григорьев, В.Ф. Горбань, М.А. Волосова, С.В. Алешин, В.А. Столбовой, *Металловедение и термическая обработка металлов* № 4, 43 (2012) (O.V. Sobol', A.A. Andreev, S.N. Grigor'yev, V.F. Gorban', M.A. Volosova, S.V. Aleshin, V.A. Stolbovoy, *Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov* No 4, 43 (2012)).
- V.M. Beresnev, O.V. Sobol', A.D. Pogrebnyak, P.V. Turbin, S.V. Litovchenko, *Tech. Phys.* **55** No 6, 871 (2010).