

УДК 53.06.621.62–4

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ НИТРИДА ТИТАНА ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ПОКРЫТИЙ ДУГОВЫМ РАЗРЯДОМ И С ВЧ СТИМУЛЯЦИЕЙ

*А. Д. Погребняк^{1,2}, Б. Р. Жоллынбеков^{1,2}, А. М. Махмуд^{1,2}, И. Т. Караша^{1,2},
Г. В. Кирик³, Р. Ю. Ткаченко¹, С. В. Плотников*

¹Сумский государственный университет, Сумский институт модификации поверхности, 40007, Сумы, Украина, e-mail: alexpli@ua.ru

² Институт металлофизики НАН Украины, Киев, Украина

³ Концерн «Укрросметалл», Сумы, Украина

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ НИТРИДА ТИТАНА ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ПОКРЫТИЙ ДУГОВЫМ РАЗРЯДОМ И С ВЧ СТИМУЛЯЦИЕЙ

*А. Д. Погребняк, Б. Р. Жоллынбеков, А. М. Махмуд, И. Т. Караша,
Г. В. Кирик, Р. Ю. Ткаченко, С. В. Плотников*

Аннотация. С помощью растрово-электронной микроскопии (РЭМ), рентгено-структурного анализа (РСА), адгезионной прочности, коэффициента трения и скорости износа материала, были изучены свойства покрытий нк — TiN. В зависимости от потенциала смещения, подаваемого на подложку и давления в камере, включения ВЧ разряда, показано, что совокупность различных параметров регистрируемых в процессе царапания, позволяет различать пороговые значения критической нагрузки, привязанные к различным типам когезионного и адгезионного разрушения покрытий при трибологических испытаниях. Были определены размеры нанозерен нк — TiN стехиометрия покрытий, а также фазовый элементный составы и морфология поверхности покрытий.

Ключевые слова: электронная микроскопия, рентгеновская, нитрида титана покрытий, ВЧ-стимуляция

STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE COATINGS TITANIUM NITRIDE COATING DEPOSITION RECEIVED AT ARC DISCHARGE WITH HF AND STIMULATION

*A. D. Pogrebnyak, B. R. Zhollynbekov, A. M. Mahmud, I. T. Karasha,
G. V. Kirik, R. Yu. Tkachenko, S. V. Plotnikov*

Abstract. With the raster electron microscope (SEM), XRD defraction, adgesion strength, friction coefficient and wear rate of material properties of the coatings were studied nc — TiN. Depending on the bias potential applied to the substrate and the chamber pressure, the inclusion of high-frequency discharge, it is shown that the combination of different parameters recorded during scratching, allows to distinguish between the critical load thresholds that are linked to different types of cohesive and adhesive fracture coatings in tribological tests. Nanograin sizes were determined nc — TiN coating stoichiometry and phase of elemental composition and surface morphology of the coatings.

Keywords: electron microscopy, X-ray, titanium nitride coatings, HF stimulation

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПОКРИТТІВ З НІТРИДУ ТИТАНУ ОТРИМАНИХ ПРИ ОСАДЖЕННІ ПОКРИТТІВ ДУГОВОГО РОЗРЯДУ І З ВЧ СТИМУЛЯЦІЄЮ

*А. Д. Погребняк, Б. Р. Жоллинбеков, А. М. Махмуд, І. Т. Караша,
Г. В. Кірік, Р. Ю. Ткаченко, С. В. Плотніков*

Анотація. За допомогою растрово-електронної мікроскопії (РЕМ), рентген-структурного аналізу (РСА), адгезійної міцності, коефіцієнта тертя і швидкості зносу матеріалу, були вивчені властивості покриттів нк — TiN. Залежно від потенціалу зсуву, що подається на підкладку і тиску в камері, включення ВЧ розряду, показано, що сукупність різних параметрів реестрованих в процесі дряпання, дозволяє розрізняти порогові значення критичного навантаження, прив'язані до різних типів когезійного і адгезійного руйнування покриттів при трибологічних випробуваннях. Були визначені розміри нанозерен нк — TiN стехіометрії покриттів, а також фазовий елементний склад та морфологія поверхні покриттів.

Ключові слова: електронна мікроскопія, рентгенівська, нітриду титану покриттів, ВЧ-стимуляція

1. Введение

Известно, что нитрид титана обладает высокой твердостью, износостойкостью и стойким химическим составом. Покрытие на его основе получают вакуумными методами, например, CVD, PVD, магнетронным распылением.

В последнее время было обнаружено, что с уменьшением размера зерна и формированием как минимум двух фаз отличающихся по размеру и разориентированных друг относительно друга, покрытия TiN обладают очень высокой твердостью свыше ≥ 40 ГПа и имеют очень хорошую стойкость к износу [1–5]. Было обнаружено то что с уменьшением размера зерна до 10 и менее нанометров, резко улучшаются физико-механические свойства, которые в свою очередь зависят от условий и методов осаждения этих покрытий [5–9].

Поэтому, стояла задача провести комплексное исследование структуры, фазового состава, морфологии поверхности и физико-механических характеристик и их сопоставление для нк-TiN покрытий, полученных в условиях непрерывного осаждения и в условиях ВЧ стимуляции.

Отличительной особенностью поведения системы (с ВЧ стимуляцией) нк-TiN/подложка из стали — появление осцилляций функций и h (где μ - коэффициент трения h -глубина вдавливания индентора) после достижения нагрузки $L_{c2}=29N$. это связано с образованием

локальных сколов покрытия и выдавливанием материала подложки, что приводит к уменьшению проникновения индентора, увеличению коэффициента трения и замедлению процесса дальнейшего истирания покрытия вплоть до полного или частного удаления материала подложки со дна царапины. Для нк-TiN/подложка (осажденного без ВЧ стимуляции) образование первых слоев L_{c2} наблюдается уже при 17 N. Появление флуктуаций сигнала акустической эмиссии при малых нагрузках не связано с разрушением покрытия, а по-видимому, является следствием изменения формы, размера и количества пор (плотности по толщине покрытия) и в области перехода покрытие/подложка, осуществляется полностью упругий контакт вплоть до 23N, величина упругого восстановления составляет почти 100 %, а истирание почти полностью отсутствует.

Целью данной работы является проведение комплексного исследования структуры, фазового состава, морфологии поверхности и физико-механических характеристик и их сопоставление для нк-TiN покрытий, полученных в условиях непрерывного осаждения и в условиях ВЧ стимуляции. С помощью растровой электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа изучены структура и фазовый состав нитрид-титановых покрытий, полученных в условиях непрерывного осаждения и с ВЧ стимуляцией.

2. Методы получения покрытий и методика исследований

В качестве подложек использовались полированные образцы в виде пятаков диаметром 20 мм и толщиной 3 мм. Материалом подложек была нержавеющая сталь 12X18H10T. Перед нанесением покрытий, подложки очищались в вакуумной камере с помощью ионной бомбардировки. Покрытия из нитрида титана были получены в вакуумно-дуговой установке «Булат-6». Описание серийной установки приведено в [2]. При этом использовались два режима нанесения покрытий: режим непрерывного осаждения и режим осаждения покрытий с ВЧ стимуляцией. В этом режиме подложка погружается в плазму [1] и на нее подается отрицательный импульсный потенциал. Ускорение ионов происходит в динамическом самоорганизующемся пограничном слое, который формируется вблизи поверхности мишени под импульсным отрицательным потенциалом. Осаждение покрытий проводилось в условиях подачи на подложку одновременно постоянного потенциала в 230 В и отрицательных импульсов амплитудой 2 кВ с частотой следования импульсов 7 кГц длительностью 10 мкс. Ток дуги был равен 90 А. Давление азота при осаждении составляло 10^{-2} Па. Расстояние от испарителя до подложки составляло 250 мм. Подложки прогревались до температуры 360°C. При непрерывном осаждении покрытий используется постоянный потенциал, ток дуги.

Толщина покрытий, состояние границ между основой и покрытием определялись с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-106 по фрактограммам излома при ускоряющем напряжении 20 кВ. Кроме того с помощью растровой электронной микроскопии изучалась морфология поверхности образцов.

Рентгеноструктурные исследования образцов проводились с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4 в Cu-K излучении.

Исследование механических характеристик слоев покрытия проведено методом наноиндентирования на приборе Nanoindenter G200, (MES System, USA) с использованием трехгранной пирамидки Берковича, с радиусом затупления при вершине около 20 нм. Точность измерения глубины отпечатка составляла $\pm 0,04$ нм. При этом отпечатки наносились на расстоянии 15 мкм друг от друга, а измерения

твердости проводили до глубины 200 нм, для уменьшения влияния подложки на измеренные значения твердости.

Для определения адгезионной / когезионной прочности, стойкости к царапанию, а также для исследования механизма разрушения был использован скретч-тестер REVETEST (GSM INSTRUMENT) схема которого приведена на рисунке [9]. На поверхность покрытия алмазным сферическим индентором типа «Роквеллс» с радиусом закругления 200 мкм были нанесены царапины при непрерывно нарастающей нагрузке.

Полученные покрытия и образцы без покрытий испытывались на износостойкость на машине трения СМЦ-1 по схеме «плоскость цилиндр» с использованием технического вазелина. В течение всего испытания образец не снимался с машины трения. Ширину канавки и ее длину в зоне износа проводили с помощью микроскопа Бринеля МПБ-2, который обеспечивает точность измерений $\pm 0,025$ мм [7–11].

3. Результаты исследований и их обсуждение

Химический состав плёнок исследовали с помощью метода EDX. Исследования EDX проводили на сканирующем электронном микроскопе XL-30-ESEM TMP. XPS анализ проводился на спектрометре SSX-100, в вакууме 5×10^{-7} Па, угол измерения параметров составлял 55° к нормали образца. Площадь анализируемой поверхности была 1.4 mm^2 , а энергия прохождения была 150 эВ. В данных условиях разрешение, которое определяли как полную ширину на полу-максимуме (FWHM) пика $\text{Au } 4f_{7/2}$ для стандартного образца из золота, составляло около 1.6 эВ. Фазовый состав и текстура исследовались с помощью анализа XRD на дифрактометре DRON-4 с CuK_2 .

Прежде всего, следует отметить, что все покрытия из TiN , независимо от режимов получения, имели золотисто-желтый цвет, который характерен для стехиометрического нитрида титана.

Метод ERD использовался для исследования плёнок TiN , нанесённых при различных давлениях N_2 . Методика проведения триботехнических испытаний методом объемного износа позволяет получить кривые зависимости размера площадки износа, объемного износа и износостойкости от времени, количества обо-

ротов контртела и длины пройденного пути. На рис.1 приведены зависимости изменения объема материала, унесенного контртелом в процессе испытания, от длины пути, пройденного контртелом.

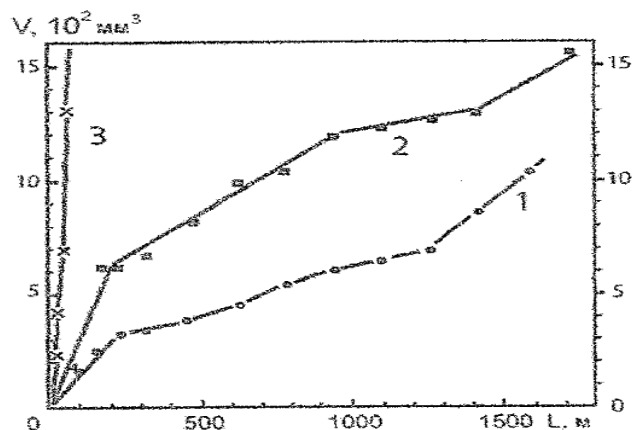


Рис. 1. Зависимости изменения объемного износа V от длины пройденного контртелом пути L для образцов без покрытия (кривая 3) и с покрытиями из TiN, полученными в режиме непрерывного осаждения (кривая 2) и в режиме ВЧ-стимуляции (кривая 1)

Проведенные испытания на износостойкость показали следующие результаты. Нанесение покрытий существенно снизило объемный износ образцов. Износ материала с подложки имел катастрофический [6,7] характер, тогда как покрытия этой стадии не достигали до самого конца испытаний. При базовых испытаниях на 10000 оборотов ни одно из покрытий не протерлось и не обнажило подложку. Унос материала покрытий, осажденных в режиме ионно-плазменного осаждения с ВЧ стимуляцией, в 1,5 ... 2 раза меньше, чем покрытий, полученных при непрерывном осаждении.

Тесты на измерение трения скольжения покрытий также показали преимущества покрытий, полученных в режиме ВЧ стимуляции. Так, коэффициент трения скольжения и покрытия второго типа меньше соответствующего коэффициента обычного покрытия на 10 и 11 %, соответственно при скольжении по пластмассе и полированному алюминию. Рентгеноструктурные исследования фазового состава покрытий, полученных при двух режимах, показали наличие только одной фазы нитрида титана с ГЦК решеткой типа NaCl, $B1Fm3m$ [9]. На всех рентгенограммах присутствуют дифракционные пики (111) (200), (220) и (222). Величина интенсивностей пиков свидетельствует о том,

что это однофазный папикристаллический нитрид титана. У обоих типов образцов имело место увеличение параметра кристаллической решетки a (до $0,42603 \pm 0,0141$ нм для режима непрерывного осаждения и $0,42599 \pm 0,0173$ нм для режима ВЧ стимуляции) по сравнению с массивным нитридом титана, у которого $a = 0,4244$ нм [9]. Анализ интенсивностей дифракционных максимумов указывает на наличие аксиальной текстуры [111] для обоих режимов нанесения с незначительным увеличением для режима ВЧ стимуляции. Оценка размеров кристаллитов показала, что покрытия, полученные в режиме ВЧ стимуляции, имеют меньший размер зерен. Средние значения размеров кристаллитов составляют 8,9 нм, тогда как при непрерывном осаждении покрытия имеют размер кристаллитов 10,3 нм. Морфология поверхности покрытий имеет одинаковый вид. Вид структуры поверхности показан на рис. 2–3.

Однако покрытия, полученные при различных режимах, все же имеют различные количественные характеристики поверхности (таблица 1).

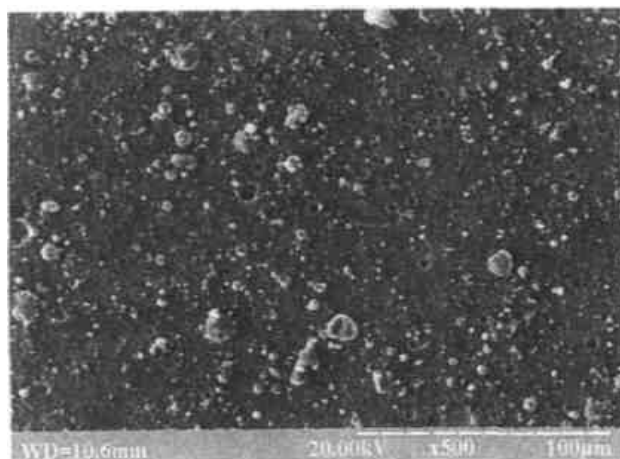
Таблица 1

Значения экспериментальных параметров для покрытий из нитрида титана

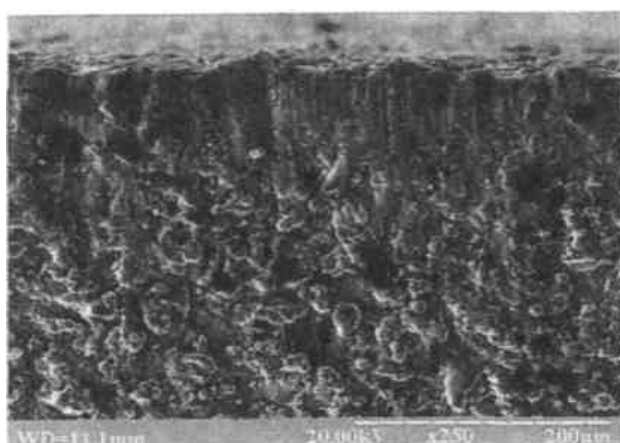
Параметр	Покрытие, полученное при непрерывном режиме	Покрытие, полученное в режиме ионной имплантации
Параметр кристаллической решетки, Å	$4.2603 \pm 0,0141$	$4,2599 \pm 0,0173$
$\Delta a/a$, %	0,38	0,24
Размер областей когерентного рассеяния, нм	10,29	8,88

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что при ВЧ стимуляции средние значения диаметра капель, среднего размера пор и их концентрации меньше, чем при непрерывном осаждении. Именно этим фактом можно объяснить различие коэффициентов трения покрытий. Методом растровой электронной микроскопии изучены также изломы покрытий. Анализ изломов показал, что полученные покрытия имеют хорошую адгезию к подложке.

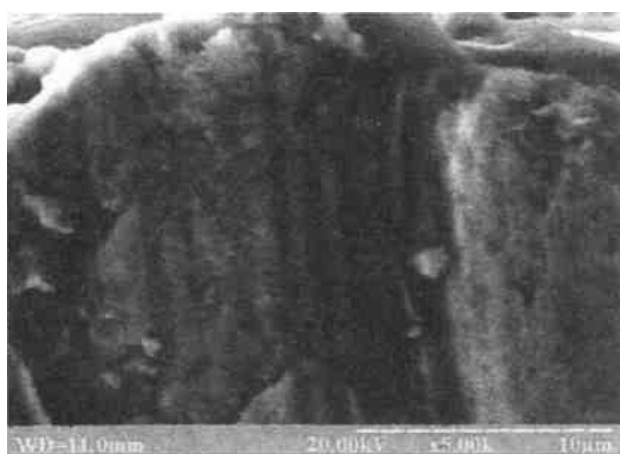
Изменение текстуры при изменении условий нанесения наблюдали также для покрытий TiN (Рис. 4).



а



б

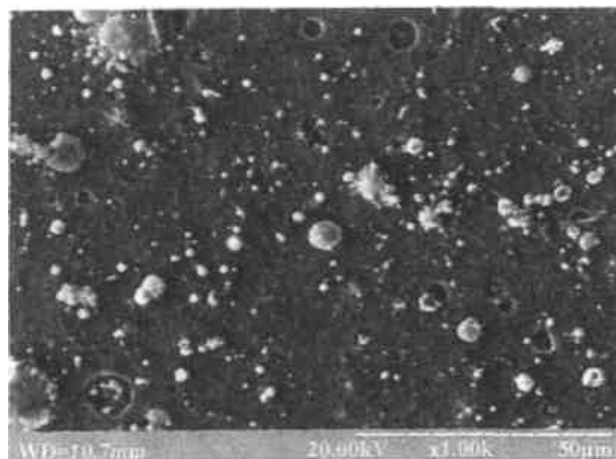


в

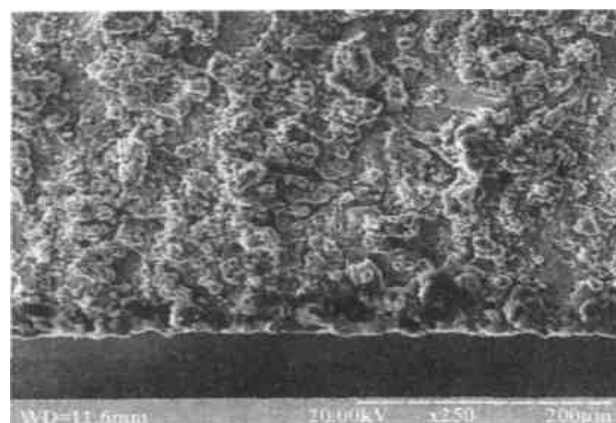
Рис. 2. Микрофотографии поверхности и излома TiN-покрытия, полученного при непрерывном осаждении

Наличие в покрытиях поверхностных пор обеспечивает свободные объемы, которые играют двойную роль при испытаниях на износостойкость. Во-первых, эти поры запол-

няются смазкой, обеспечивая более легкое скольжение в паре трения; во-вторых, в них смещаются поверхностные частицы капельной фракции, «сдираемые» контртелом в процессе испытаний. Поры внутри покрытий играют роль демпферов, обеспечивающих длительную износостойкость покрытий.



а



б

Рис. 3. Микрофотографии поверхности (а) и излома (б) TiN-покрытия, полученного в режиме ВЧ стимуляции

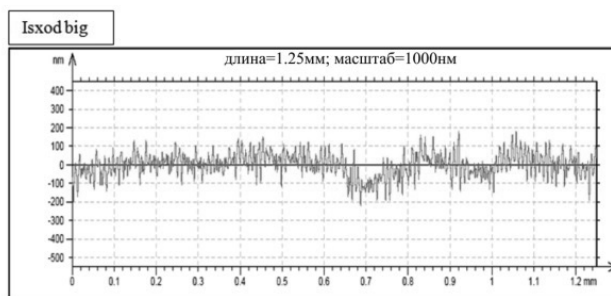


Рис. 4. Профилограмма исходной поверхности образцов стали 12Х18Н10Т

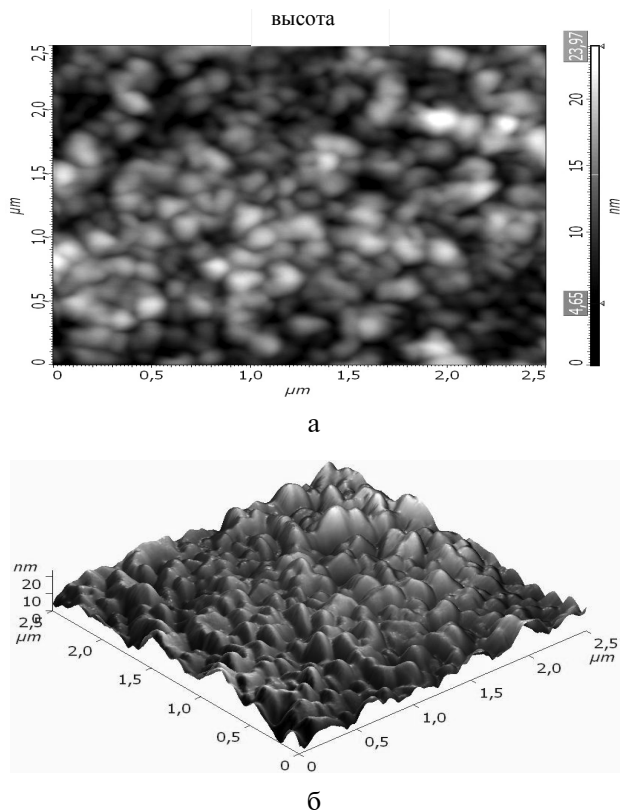


Рис. 5. Морфология поверхности покрытия TiN, полученного вакуумно-дуговым методом : а — двумерное изображение полученное с помощью AFM, б — трехмерное изображение поверхности покрытия нк — TiN, полученное с помощью AFM

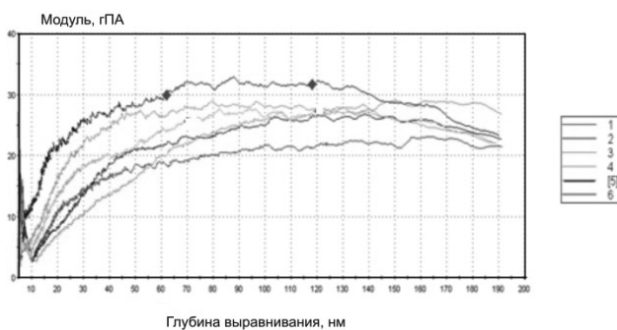


Рис. 6. Зависимость твердости покрытий TiN, нанесенных на стальную подложку от глубины вдавливания индентора

Таким образом, при указанных режимах осаждения получены нанокристаллические нитрид-титановые покрытия с ГЦК структурой. Режим ВЧ стимуляции обеспечивает более

мелкодисперсную кристаллическую структуру покрытий, которые, в свою очередь показывают более высокие характеристики износостойкости.

Заключение

Таким образом, получены и исследованы нк-TiN покрытия, которые имеют твердость до 32,6 ГПа, модуль упругости 300 ГПа, не очень высокую шероховатость (12,8–4,2) нм, обладают достаточно высокой адгезией, с размером нанозерен (ОКР) 9 и 10,3 нм, в зависимости от режима насаждения. При осаждении с помощью вакуумно-дугового осаждения с помощью ВЧ стимуляции покрытия нк-TiN имеют более мелкий размер зерна, по сравнению с обычным режимом осаждения.

Показано, что покрытия, полученные при осаждении с ВЧ стимуляцией, обладают более высокой износостойкостью и меньшим коэффициентом трения.

Список литературы

1. В. В. Васильев, А. А. Лучанинов, Е. Н. Решетняк и др. — ВАНТ. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. — 2009. — № 2. — С.173–180.
2. А. Д. Погребняк, А. П. Шпак, Н. А. Азаренков, В. М. Береснев — Успехи физических наук, 2009, 179, п.1.р. 35–64
3. А. Д. Погребняк, О. В. Соболев, В. М. Береснев и др. — Письма в ЖТФ, 2009, т.35(19), с.103–110
4. А. Д. Погребняк, А.А Дробышевская, М. М. Даниленок и др. — Известия высших учебных заведений. Физика, 2010, в. 12 с. 61–69
5. П.Л. Игнатенко, Д. Н. Терпий, Н. А. Кляхина // ЖТФ. — 2009. — Т. 79, вып.7. — С. 101 -07.
6. J. Pelletier, A. Anders — IEEE Transactions on Plasma Science, 2005. — V.33, № 6. — P. 1944–1959.
7. А. Д. Pogrebnyak, Y. N. Tyurin, Physics-Uspexhi 48, 5, 2005, 487–514
8. А. Д. Pogrebnyak, Sh.M.Ruzimov, D. L. Alontseva et al. 81, 10, 2007, 1243–1251
9. А. Д. Погребняк, А. А. Лозован, Г. В. Кирик и др., Структура и свойства нанокompозитных, гибридных и полимерных покрытий, изд. УРСС 2011 (Москва), 364 с