

PACS numbers: 52.77.Dq, 61.05.cp, 68.55.jm, 81.07.Bc, 81.15.-z

Влияние постоянного отрицательного потенциала смещения на структуру, субструктуру и напряжённо-деформированное состояние TiN-покрытий

О. В. Соболев, А. А. Андреев*, С. Н. Григорьев**, М. А. Волосова**,
В. А. Столбовой*, В. Е. Фильчиков, Н. В. Киданова,
Г. В. Антоненкова**, Н. Ю. Черкасова**

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

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

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

Установлены закономерности влияния подаваемого на подложку во время осаждения отрицательного потенциала смещения с абсолютной величиной 5–230 В при двух рабочих давлениях азотной атмосферы $2 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ торр на изменения фазового состава, структуры, субструктурных характеристик и напряжённо-деформированных состояний вакуумно-дуговых TiN-покрытий. Показаны возможности направленного изменения (рост кристаллитов с осью текстуры [111], повышение напряжённо-деформированного состояния сжатия и увеличение среднего размера кристаллитов) при повышении абсолютного значения подаваемого отрицательного потенциала. Проведён анализ причин наблюдаемых изменений с учётом влияния на их проявления рабочего давления азотной атмосферы в процессе осаждения.

Встановлено закономірності впливу негативного потенціалу зміщення, який подається на підложжя під час осадження, з абсолютною величиною у 5–230 В при двох робочих тисках азотної атмосфери у $2 \cdot 10^{-3}$ і $5 \cdot 10^{-3}$ торр на зміни фазового складу, структури, субструктурних характеристик та напружено-деформованих станів вакуумно-дугових TiN-покривтів. Показано можливості скерованої зміни (зростання кристалітів з віссю текстури [111], підвищення напружено-деформованого стану стиснення та збі-

льшення середнього розміру кристалітів) при підвищенні абсолютного значення негативного потенціалу, що подається. Проведено аналіз причин змін, які спостерігаються, з врахуванням впливу на їх прояв робочого тиску азотної атмосфери в процесі осадження.

Regularities of changes in the phase composition, structure, substructure characteristics and stressedly deformed states of TiN-coating, depending on a negative bias potential with absolute values of 5–230 V applied to the substrate under two operating pressures of nitrogen atmosphere $2 \cdot 10^{-3}$ and $5 \cdot 10^{-3}$ Torr, are determined. The possibilities of directional change (growth of crystallites with the texture [111] axis, an elevation of the stressedly deformed state under compression and an increase of the average crystallite size) with an increase of absolute values of the applied negative potential are shown. The analysis of the causes of observed changes is carried out with taking into account the impact of operating pressure of nitrogen atmosphere on their manifestation during the deposition.

Ключевые слова: структура, текстура, субструктурные характеристики, напряжённо-деформированное состояние, вакуумно-дуговые TiN-покрытия, потенциал смещения, рабочее давление.

(Получено 14 февраля 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время прослеживается явный недостаток информации по влиянию параметров вакуумно-дугового процесса на формирование фазового состава, структуры и напряженно-деформированного состояния [1, 2].

Повышенный интерес, проявляемый исследователями за последнее десятилетие к вакуумно-дуговым покрытиям нитрида титана (TiN), связан с удачным сочетанием в них высокой твердости с износостойкостью и химической стабильностью, что сделало такие покрытия весьма перспективными для разнообразного промышленного использования [3–6]. Следует отметить, что в настоящее время в промышленных целях используется, в основном, только TiN-фаза с кубической кристаллической структурой $B1$ (NaCl), которая остается устойчивой в широком диапазоне соотношения компонент ($0,6 < N/Ti < 1,2$) [7]. На этой основе уже созданы покрытия для металлорежущих инструментов с повышенными рабочими характеристиками [8]. Одной из наиболее перспективных методик для повышения функциональных характеристик таких покрытий является методика, использующая отрицательный потенциал смещения, такой, что ионизированные частицы падают на поверхность с энергиями от 50 до нескольких сотен электрон-вольт [9–11].

Целью работы являлось проведение материаловедческих исследований влияния наиболее существенных физических условий

осаждения, определяющих кинетические параметры покрытиеобразующего потока (давление рабочей атмосферы P_N , постоянный отрицательный потенциал смещения $U_{см}$) на структурно-напряженное состояние вакуумно-дуговых TiN-покрытий.

2. МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ

Образцы были получены при использовании модернизированной вакуумно-дуговой установки «Булат-6» [12]. Полированные подложки из нержавеющей стали 12Х18Н9Т с размерами 20×20×3 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} торр на подложки подавали 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 $U_{см} = -40, -90, -200, -230$ В. Ток дугового разряда в испарителе (I_d) составлял (100–110) А. Давление рабочей азотной атмосферы в процессе осаждения составляло $2 \cdot 10^{-3}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ торр, что соответствовало наиболее высоким механическим свойствам для покрытий такого типа [8, 12].

Фазовый состав и структурное состояние исследовались методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М в излучении CuK_α (длина волны $\lambda = 0,154178$ нм) с использованием во вторичном пучке графитового монохроматора. Съемка дифракционного спектра для фазового анализа проводилась по схеме $\theta-2\theta$ -сканирования с фокусировкой по Брэггу–Брентано в интервале углов 25–90 град. Съемка осуществлялась в поточечном режиме с шагом сканирования $\Delta(2\theta) = 0,02-0,2$ град и длительностью накопления импульсов в каждой точке 10–40 с (в зависимости от ширины и интенсивности дифракционных максимумов). Для расшифровки дифрактограмм использовалась база дифракционных данных JCPDS. Разделение дифракционных профилей в случае их наложения определялось по программе *New_profile* [13].

Степень совершенства текстуры $\Delta\psi$ определялась по ширине на полувысоте дифракционного пика, снятого при ψ -сканировании.

Определение остаточного упругого макронапряженно-деформированного состояния в покрытиях TiN с кубической (структурный тип NaCl) кристаллической решеткой осуществлялось методом рентгеновской тензометрии ($a-\sin^2\psi$ -метод) и его модификацией в случае сильной текстуры аксиального типа. Метод построения $a-\sin^2\psi$ -графиков применительно к вакуумно-дуговым покрытиям основан на том, что при наличии макронапряжений каждый элемент образца в общем случае подвержен действию 3-х основных напря-

жений σ_1 , σ_2 , σ_3 (рис. 1), а в случае покрытий можно ограничиться рассмотрением плосконапряженного состояния. Использовались съемки от плоскости (511) при углах наклона 30° , 45° и 60° . В случае сильной текстуры модифицированный $a\text{-sin}^2\psi$ -метод основан на том, что измерение межплоскостных расстояний производилось от различных плоскостей при определенных, кристаллографически заданных, углах наклона ψ образца [14–16]. В качестве базисных для определения упругой макродеформации, помимо плоскостей текстуры, использовались отражения от плоскостей (420), (422) и (511) под соответствующими к плоскостям текстуры углами ψ .

Микрофрактография покрытий, подвергнутых разрушению изгибом при комнатной температуре, проводилась с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-840. Для этого покрытия осаждали на медной подложке толщиной 0,2 мм.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим закономерности структурно-фазовых изменений в покрытиях в зависимости от подаваемого на подложку отрицательного постоянного потенциала смещения $U_{см}$.

На рисунке 2 приведены участки дифракционных спектров от покрытий, полученных при двух рабочих давлениях азота $2 \cdot 10^{-3}$ торр (рис. 2, а) и $5 \cdot 10^{-3}$ торр (рис. 2, б) при разных значениях постоянных отрицательных потенциалов смещения (от 0 В, когда проявляется только «плавающий» отрицательный потенциал величиной $-(5-8)$ В, и до 230 В), подаваемых на подложку во время осаждения.

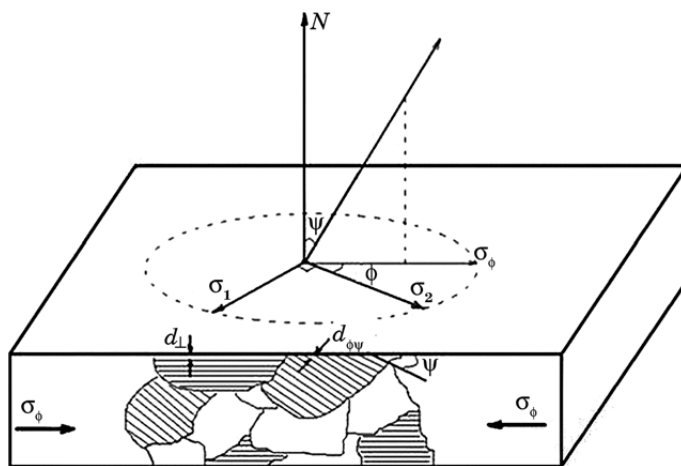


Рис. 1. Схема для общего случая определения макронапряженного состояния $\sin^2\psi$ -методом для случая действия напряжений сжатия.

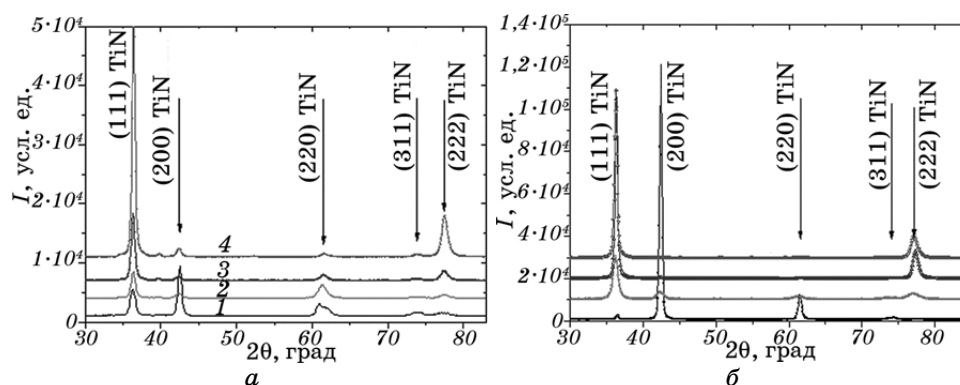


Рис. 2. Участки дифракционных спектров покрытий, полученных при значениях постоянного потенциала на подложке ($U_{см}$) и рабочих давлениях соответственно равных: 1 — 0 В («плавающий потенциал»), 2 — -90 В, 3 — -150 В, 4 — -230 В при $2 \cdot 10^{-3}$ торр (а); 1 — 0 В («плавающий потенциал»), 2 — -40 В, 3 — -90 В, 4 — -230 В при $5 \cdot 10^{-3}$ торр (б).

Видно, что для обоих давлений во всем диапазоне используемых постоянных потенциалов смещения происходит формирование TiN-фазы с кубической кристаллической решеткой (структурный тип NaCl, JCPDS 38-1420). В случае меньшего давления рабочей атмосферы ($2 \cdot 10^{-3}$ торр) без специальной подачи на подложку потенциала (присутствует только малый отрицательный потенциал «смещения» относительно плазмы разряда, — «плавающий потенциал», — равный по абсолютной величине 5–8 В) формируются практически нетекстурированные покрытия (спектр 1 на рис. 2, а), о чем свидетельствует весь спектр дифракционных пиков с характерной интенсивностью для разных плоскостей TiN-решетки. При большем давлении ($5 \cdot 10^{-3}$ торр) и «плавающем» потенциале, когда средняя энергия титановых пленкообразующих атомов практически не увеличивалась по сравнению со среднестатистическим распределением по энергии распыленных атомов, происходит формирование покрытий с осью преимущественной ориентации кристаллитов [100] (спектр 1 на рис. 2, б).

Подача отрицательного потенциала смещения 40 В приводит к преимущественной ориентации роста с осью [111] или биаксиального роста с осями [111] и [110] в случае низкого давления при осаждении (кривые 2 на рис. 2, а, б). При подаче большего потенциала смещения $U_{см}$ преимущественная ориентация [111] становится явно выраженной (проявляется на дифракционных спектрах в виде значительного увеличения интенсивности пиков (111) и (222)) или практически единственной при $U_{см} = -(150-230)$ В, т.к. на дифракционных спектрах от покрытий, полученных при этих значениях $U_{см}$, рефлексы от других плоскостей имеют очень низкую относи-

тельную интенсивность или вообще отсутствуют (кривые 4 на рис. 2, а, б).

Анализ упругого напряженно-деформированного состояния, проведенный $\sin^2\psi$ -методом и его модификацией (метод «кристаллических групп» [14–16] при явно выраженной текстуре в покрытиях), показал, что для меньшего рабочего давления $2 \cdot 10^{-3}$ торр характерно развитие более высокой макродеформации сжатия в покрытии (рис. 3, а) при большем значении периода решетки в ненапряженном сечении (рис. 3, б). В наибольшей мере такое различие сказывается при малом $U_{см}$, а при большом $U_{см}$ такое различие становится наименьшим. При этом максимально достигаемая деформация в покрытии соответствует действию напряжений сжатия с абсолютной величиной 6,5 ГПа.

Проведенный, методом аппроксимации формы дифракционных рефлексов от двух (или трех) порядков отражений от плоскостей кристаллической решетки, анализ субструктурных характеристик (микродеформация и размер кристаллитов) показал, что при выбранном в качестве базисного давлении рабочей атмосферы $2 \cdot 10^{-3}$ торр в направлении падения пленкообразующих частиц, т.е. перпендикулярно плоскости поверхности осаждения, с увеличением $U_{см}$ происходит рост среднего размера кристаллитов (рис. 4, а) при немономонном изменении микродеформации (рис. 4, б).

В последнем случае наибольшая величина микродеформации достигается при использовании потенциала смещения в интервале значений $-(100-150)$ В, что коррелирует с увеличением периода решетки в ненапряженном сечении, представленном на рис. 3, б. Отсюда можно предположить, что увеличение микродеформации (т.е. деформации, связанной с напряжениями 2-го рода, которые уравниваются в теле зерна-кристаллита) обусловлено большей

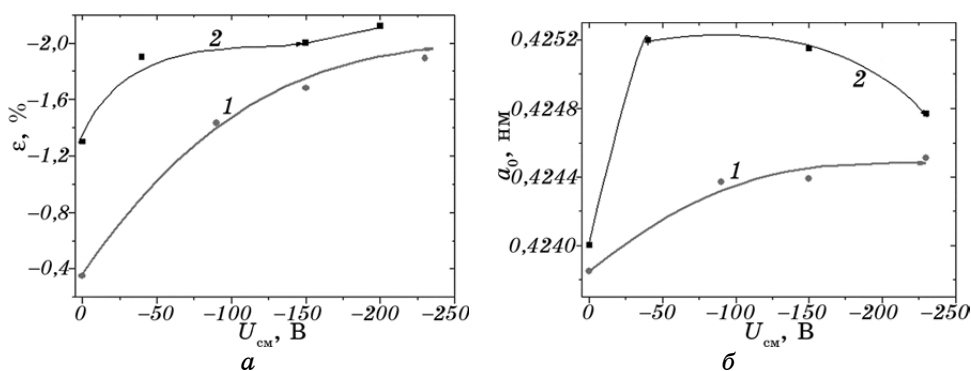


Рис. 3. Зависимость макродеформации (а) и периода решетки в ненапряженном сечении (б) от потенциала смещения при двух давлениях: 1 — $2 \cdot 10^{-3}$ торр, 2 — $5 \cdot 10^{-3}$ торр.

плотностью атомов в решетке и создаваемыми при этом большими сжимающими макронапряжениями (рис. 3, а). Видно, также, что повышение рабочего давления приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов и увеличению микродеформации, причиной чего может быть меньшая подвижность пленкообразующих атомов в результате частичной потери их энергии на столкновения при большем давлении, а также из-за большего пересыщения примесями атомами. В этом случае увеличение $U_{см}$, повышая среднюю энергию осаждаемых ионизированных атомов и их подвижности при осаждении, приводит к росту среднего размера кристаллитов с упорядочением атомов на субструктурном уровне. Последнее проявляется в виде понижения величины средней микродеформации в кристаллитах (рис. 4, б).

Проведенный нами анализ причин формирования различных преимущественных ориентаций в вакуумно-дуговых покрытиях показал [17], что появление оси текстуры [100], которая на дифракционных спектрах (рис. 2) проявляется в увеличении относительной интенсивности отражений от плоскостей (200) и (400), связывается с термодинамическим минимумом поверхностной энергии для этой плоскости в кристаллической решетке монокристалла переходного металла [18], а переход от текстуры [100] к текстуре [111] происходит вследствие определяющего вклада в свободную энергию в этом случае деформационного фактора ($E_d \sim E\epsilon^2$), а также в результате минимизации кинетического фактора из-за наибольшей скорости роста в направлении [111] путем чередования слоев из атомов титана и азота.

Анализ полученных в работе экспериментальных данных по изменению макродеформированного состояния и периода решетки в

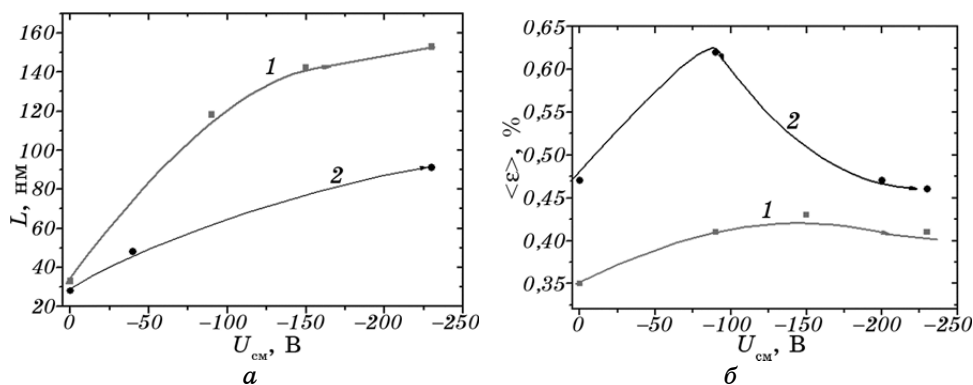


Рис. 4. Зависимость размера кристаллитов вдоль нормали к поверхности покрытия (а) и величины средней микродеформации в них (б) от постоянного потенциала смещения при рабочих давлениях осаждения: 1 — $2 \cdot 10^{-3}$ торр, 2 — $5 \cdot 10^{-3}$ торр.

ненапряженном сечении, представленных на рис. 2 и 3, показывает существенное увеличение макродеформации сжатия в покрытиях с увеличением $U_{\text{см}}$, что связано с появлением деформационно-стимулированной текстуры [111]. При этом большему давлению соответствует большая абсолютная интенсивность дифракционных пиков от плоскости текстуры (рис. 2, а, б). Также с увеличением давления повышается по абсолютной величине макродеформация сжатия. Предполагается, что причиной наблюдаемых изменений является «atomic peening»-эффект [8, 19], о чем свидетельствует также увеличение периода решетки в ненапряженном сечении. При этом некоторое понижение периода решетки, отмеченное при большем давлении для высоких потенциалов (зависимость 2 на рис. 3) определяется процессом упорядочения атомов в решетке на субструктурном уровне, что видно из зависимости 2 на рис. 4.

4. ВЫВОДЫ

1. При формировании структуры вакуумно-дуговых TiN-покрытий подача отрицательного потенциала смещения определяющим образом сказывается на ориентации кристаллитов, их размере и макро- и микродеформированном состоянии.
2. Увеличение по абсолютной величине $U_{\text{см}}$ приводит к формированию преимущественной ориентации кристаллитов с осью текстуры [111] перпендикулярной плоскости роста, что связано с действием деформационного фактора на минимизацию свободной энергии.
3. Повышение давления азотной атмосферы при осаждении приводит к увеличению макро- и микродеформаций и уменьшению среднего размера кристаллитов.
4. При увеличении $U_{\text{см}}$ в покрытиях, осаждаемых в более разреженной атмосфере ($2 \cdot 10^{-3}$ торр), происходит монотонный рост макро- и микродеформации и увеличение среднего размера кристаллитов. При более плотной атмосфере (давление $5 \cdot 10^{-3}$ торр) подача большого $U_{\text{см}}$ стимулирует релаксационные процессы упорядочения на субструктурном уровне, что выражается в уменьшении микродеформации кристаллитов.

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., *Met. Sci. Heat Treatment*, **54**, Iss. 1–2: 28 (2012).
3. O. V. Sobol', A. A. Andreev, S. N. Grigoriev et al., *Met. Sci. Heat Treatment*, **54**, Iss. 3–4: 195 (2012).
4. O. V. Sobol', A. A. Andreev, S. N. Grigoriev et al., *Probl. Atomic Sci. Technol.*,

- Iss. 4: 174 (2011).
5. А. А. Андреев, С. Н. Григорьев, *СТИН (СТанки ИНструмент)*, № 2: 19 (2006).
 6. М. А. Волосова, С. Н. Григорьев, А. М. Могилевский, *Вестник МГТУ «Станкин»*, 2, № 4: 24 (2011).
 7. *Наноструктурные покрытия* (Ред. А. Кавалейро, Д. де Хоссон) (Москва: Техносфера: 2011).
 8. 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 государственный университет: 2012).
 9. A. S. Metel', S. N. Grigoriev, Yu. A. Melnik et al., *Instrum. Exp. Tech.*, 55, Iss. 2: 288 (2012).
 10. A. S. Metel', S. N. Grigoriev, Yu. A. Melnik, and V. V. Panin, *Plasma Phys. Reports*, 35, Iss. 12: 1058 (2010).
 11. S. N. Grigoriev, Yu. A. Melnik, A. S. Metel' et al., *Instrum. Exp. Tech.*, 52, Iss. 5: 731 (2009).
 12. А. А. Андреев, Л. П. Саблев, С. Н. Григорьев, *Вакуумно-дуговые покрытия* (Харьков: НИЦ «ХФТИ»: 2010).
 13. М. В. Решетняк, О. В. Соболев, *Физическая инженерия поверхности*, 6, № 3–4: 180 (2008).
 14. I. C. Noyan and J. B. Cohen, *Residual Stress Measurement by Diffraction and Interpretation* (New York: Springer-Verlag: 1987).
 15. C. Genzel and W. Reinmers, *phys. stat. sol. (a)*, 166, No. 2: 751 (1998).
 16. P. Gargaud, S. Labat, O. Thomas et al., *Thin Solid Films*, 319: 9 (1998).
 17. О. В. Соболев, А. А. Андреев, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова, В. А. Столбовой, В. Е. Фильчиков, Н. В. Киданова, Г. В. Антоненкова, *Упрочняющие технологии и покрытия*, № 12: 35 (2012).
 18. O. Piot, C. Gautier, and J. Machet, *Surf. Coat. Technol.*, 94–95: 409 (1997).
 19. A. J. Detor, A. M. Hodge, E. Chason, Y. Wanga, H. Xu, M. Conyers, A. Nikroo, and A. Hamz, *Acta Materialia*, 57: 2055 (2009).