

## МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACSnumbers: 34.35.+a, 62.20.Qp, 79.20.Rf, 81.15.Cd, 81.65.Cf, 81.65.Kn, 81.65.Lp

### Структура і властивості вакуумно-дугового TiN-покриття на поверхні ступу Д16

М. О. Васильєв, В. Є. Панарін, І. М. Макеєва, С. М. Волошко\*

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадського, 36,  
03680, МСП, Київ-142, Україна  
\*Національний технічний університет України «КПІ»,  
вул. Політехнічна, 35,  
03056 Київ, Україна*

Високоміцні нанокристалічні покриття TiN було нанесено на поліровану поверхню дископодібних зразків з промислового алюмінійового ступу Д16 (після природного старіння) у вакуумно-дуговій установці «Булат-6». Для очищення й активації поверхні підложжя розроблено широкоапертурне плазмове джерело йонів  $Ar^+$  з розрядною коміркою Пеннінґового типу. Вивчено залежності структури, мікротвердості, триботехнічних характеристик та швидкості корозії від основних параметрів осадження.

Высокопрочные нанокристаллические покрытия TiN были нанесены на полированную поверхность дископодобных образцов из промышленного алюминиевого сплава Д16 (после естественного старения) в вакуумно-дуговой установке «Булат-6». Для очистки и активации поверхности подложки разработан широкоапертурный плазменный источник ионов  $Ar^+$  с разрядной ячейкой типа Пеннинга. Изучены зависимости структуры, микротвёрдости, триботехнических характеристик и скорости коррозии от основных параметров осаждения.

High-strength nanocrystalline TiN coatings are deposited on the polished surface of the disc-shaped industrial aluminium D16 alloy samples (after natural ageing) in 'Bulat-6' vacuum-arc installation. For cleaning and activation of the substrate surface, the wide-aperture  $Ar^+$ -ions' plasma source with the Penning-type discharge cell is designed. The dependences of the structure, microhardness, tribotechnical characteristics, and the corrosion rate on the main deposition parameters are investigated.

**Ключові слова:** нанокристалічні TiN-покриття, катодно-дугове вакуумне осадження, бомбування низькоенергетичними йонами інертного газу, стопи на основі алюмінію, йонне джерело Пеннінґового типу.

(Отримано 28 лютого 2014 р.)

## 1. ВСТУП

Стопи на основі Al мають широкий діапазон використання в сучасній техніці та машинобудуванні, особливо в автомобільній та авіаційній промисловості і космічній галузі, а також застосовуються для виготовлення деталей машин, механічних частин і електричних приладів. Застосування у цих галузях легких алюмінієвих стопів в порівнянні з більшістю інших металевих матеріалів призведе до зменшення витрат палива і, відповідно, до зменшення собівартості. Стопи на основі Al мають такі відмінні якості, як низька питома вага, високе співвідношення межі міцності до маси (майже таке, як у сталей), висока електро- і теплопровідність, висока технологічність, висока здатність до механічного оброблення та переробки для повторного використання. З іншого боку, значним недоліком алюмінієвих стопів є низька поверхнева твердість і низькі триботехнічні властивості, тому строк придатності авіаційних та автомобільних деталей є незадовільним. Через цей недолік використання алюмінію та його стопів у багатьох випадках є обмеженим.

Таким чином, потреба у пролонгованій експлуатаційній довговічності промислового обладнання, машин, інструментів, металевих деталей потребує нових сучасних підходів до вдосконаленого модифікування поверхні стопів на основі Al, зокрема, розробки процесу поверхневого зміцнення. Різноманітні властивості, такі як опір зношуванню, корозії, ерозії, кавітації, а також комбінованим явищам та процесам, таким як трибокорозія, ерозія–корозія, можуть бути покращені нанесенням спеціальних нанопокриттів і обробленням поверхні стопів. Проте, труднощі вибору і оцінки надійності твердих наноструктурованих покриттів для конкретних застосувань різноманітних комбінацій «нанопокриття–підкладка з алюмінієвого стопу» були головною перешкодою для широкомасштабного використання таких процесів оброблення поверхні. Це зумовлено нагальною вимогою того, щоб процес нанесення цих нанопокриттів виконувався при якомога більш низьких температурах — через низьку температуру топлення алюмінієвих стопів.

Головна причина того, що попередні зусилля були марними, може бути пов'язана із сильною природною спорідненістю Al до кисню, що призводить до миттєвого утворення оксидного шару ( $Al_2O_3$ ) на поверхні алюмінієвих стопів [1]. Цей поверхневий оксид заважає високій адгезії нанопокриття, яке наноситься традиційними методами хімічного або фізичного осадження, оскільки в цих методах плазма має низьку енергію і не здатна розпорошити оксид для виникнення атомарно чистої (ювенільної) поверхні. Хімічна актив-

ність ювенільної поверхні металу дуже велика і при подачі на неї атомів матеріалу покриття вона може забезпечити виникнення високого рівня адгезії. Отже, фундаментальні фізичні дослідження з метою створення новітньої технології нанесення твердих нанопокриттів (наприклад, на робочі поверхні деталей, виготовлених з легких низькотопких матеріалів) є дуже перспективним і актуальним напрямом досліджень.

Є багато аргументів на користь того, щоб надати перевагу методу катодно-дугового вакуумного осадження (КДВО) перед традиційним хімічним або магнетронним та електронно-променевим напорошенням. Зокрема, дугове напорошення є найбільш ефективним і гнучким процесом для створення сполук стехіометричного складу [2, 3].

Метод КДВО забезпечує одержання високоякісних, однорідних, гладких, без мікроканалів покриттів з довгим строком служби, з високою чистотою оброблення поверхні та значним опором зношуванню і корозії.

Одним з основних обмежень методу КДВО є незадовільна адгезія покриття до підкладки. Вона може бути зумовлена наявністю мікрокрапель, але їх можна позбутися, якщо селектувати компоненти плазмового потоку.

З іншого боку, для того щоб досягти хорошої адгезії, підкладки зазвичай нагрівають до високих температур (від 600 до 900°C), збуджуючи тим самим температурно-стимульовану дифузію атомів покриття в підкладку та навпаки. Ця обставина обмежує застосування покриттів тільки випадком підкладок, що є стійкими при високих температурах. Внаслідок чого, практично неможливо застосувати цей метод для нанесення нанопокриттів на метали з низькою температурою топлення, зокрема, традиційний метод КДВО не підходить для нанесення нанопокриттів на алюміній, його стопи та на інші легкотопкі стопи.

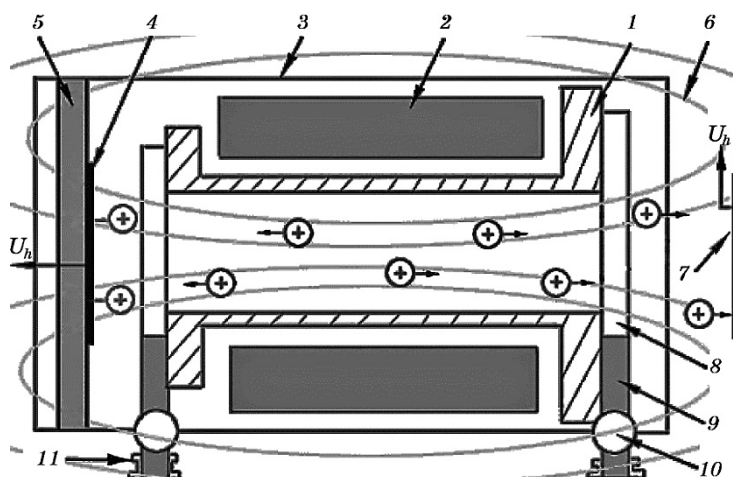
Підвищений інтерес до покриттів на основі TiN викликаний сприятливим поєднанням властивостей, таких як висока твердість, зносостійкість, жаростійкість, термодинамічна стійкість, висока стабільність, інертність до хімічно активних середовищ, адгезія, можливість створення дифузійних бар'єрних шарів у мікроелектроніці, особливі оптичні характеристики і високі декоративні якості. Для одержання відносно товстих покриттів у діапазоні товщини 1–5 мкм найбільш ефективним є метод плазмового осадження, в основі якого лежить генерація плазмового потоку за допомогою вакуумного дугового розряду.

Метою даної роботи було дослідження фізико-хімічних властивостей покриття з TiN, нанесеного на поверхню алюмінійового стопу Д16 методом низькотемпературного вакуумно-дугового осадження на установці «Булат-6».

## 2. МАТЕРІАЛ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Високоміцні нанокристалічні покриття TiN було нанесено на поліровану поверхню дископодібних зразків з промислового алюмінійового стопу Д16 (після природного старіння) в вакуумно-дуговій установці «Булат-6». Опис серійної установки наведено в [4].

Для очищення та активації поверхні підкладки нами розроблено широкоапертурне плазмове джерело йонів  $\text{Ar}^+$  з розрядною коміркою Пеннінгового типу, яке встановлено на установку «Булат-6». Плазмове джерело містить анод, холодний катод і магнетну систему (рис. 1). Поздовжнє магнетне поле в циліндричному аноді з індукцією 0,1–1,5 Тл створюється кільцевим постійним феритовим магнетом. Для генерації йонів у такому джерелі використовується електричний розряд низького тиску в схрещених електромагнетних полях. Як холодний катод служить підкладкоутримувач, що охолоджується водою. Магнетне поле змушує електрони в розряді здійснювати рух за циклоїдними орбітами, що суттєво підвищує ступінь іонізації газу і знижує робочий тиск. У такій системі управління енергією йонів аргону здійснюється шляхом зміни величини негативного потенціалу (потенціалу зсуву) щодо корпусу, що забезпечує незалежність процесів утворення плазми та опромінення поверхні диска зі стопу Д16. Густина йонного струму становила 150



**Рис. 1.** Джерело позитивних йонів аргону: 1 — немагнетний корпус Пеннінгового джерела, 2 — електромагнетна котушка, 3 — корпус камери, 4 — додатковий електрод з неіржавійної сталі, 5 — ізолятор, утримувач електрода, 6 — силові лінії магнетного поля, 7 — підкладка із зразками, 8 — діяфрагма (отвір) для виходу йонів, 9 — утримувач діяфрагми, ізолятор, 10 — ізолятор опорних штанг, 11 — вузли кріплення телескопічних штанг джерела йонів.

мкА·см<sup>-2</sup> при енергії йонів 300–500 еВ. Для вимірювання інтенсивності йонного струму використовували звичайний Фарадеїв циліндер. Тривалість йонного бомбування полірованої поверхні зразка зі стопу Д16 становила 180 с. Після цього в камеру напускався азот із ступенем чистоти 99,999% і включалось вакуумно-дугове джерело для розпорошення титанового катода (стоп ВТ1-0).

Використано наступні параметри осадження покриттів: тиск залишкових газів  $1,5 \cdot 10^{-4}$  Па, робочий тиск азоту  $1,1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-1}$  Па, струм дуги 85 А, потенціал зсуву на підкладці від –50 до –300 В, температура підкладки не більше 50–70°C, відстань катода від підкладки 250 мм, швидкість осадження 10–30 мкм/г, оптимальна товщина покриття знаходиться в діапазоні 2–5 мкм.

Перед нанесенням покриттів поверхня підкладок очищалася у вакуумній камері за допомогою йонного бомбування. Для одержаних покриттів TiN були виконані дослідження їх хімічного та фазового складу, мікротвердості, триботехнічних характеристик і корозійної стійкості. Структуру та властивості покриттів досліджували, в основному, залежно від тиску азоту та потенціалу зсуву на підкладці ( $U_{zc}$ ).

Фазовий стан зразків вивчали за допомогою рентгеноструктурного аналізу на дифрактометрі ДРОН-3 в  $CuK_{\alpha}$ -випроміненні (довжина хвилі  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) за схемою фокусування Бреґґа–Брентано [5]. Дифрактограми знімалися в режимі неперервного сканування поверхні Рентгеновим променем у діапазоні кутів  $2\theta$  від 15° до 100°.

Хімічний склад поверхні покриттів визначали методом Рентгенової фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) за допомогою електронного спектрометра «SERIES 800 XPS» Kratos Analytical при використанні немонохроматичного  $MgK_{\alpha}$ -випромінення потужністю 15 кВ×10 мА. Під час експерименту тиск в аналітичній камері сягав  $5,1 \cdot 10^{-8}$  Па. Фотоелектронні спектри кістякового рівня одержано з використанням напівсферичного аналізатора в режимі постійної енергії проходження 50 еВ. Спектрометр був відкалібрований за лінією Au  $4f_{7/2}$  з енергією зв'язку 84,0 еВ. Роздільча здатність за енергією, що визначається як ширина на половині максимуму лінії Ag  $3d_{5/2}$ , становила 0,95 еВ. Точність визначення енергії зв'язку  $\leq 0,1$  еВ. Лінія вуглецю C 1s з енергією зв'язку 284,8 еВ слугувала еталоном для коригування енергій зв'язку.

Вимірювання мікротвердості за Віккерсом виконували на приладі ПМТ-3 за стандартною методикою.

Триботехнічні характеристики покриття з нітриду титану на поверхні стопу Д16 досліджували за стандартною методикою на машині тертя–ковзання з торцевим розташуванням зразка та контртіла. Питоме навантаження  $2 \text{ Н} \cdot \text{мм}^{-2}$  при коефіцієнті взаємного перекриття  $K = 0,18$ . Шлях тертя складав 4258 м в умовах постійної швидкості обертання зразка  $V = 0,35 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ .

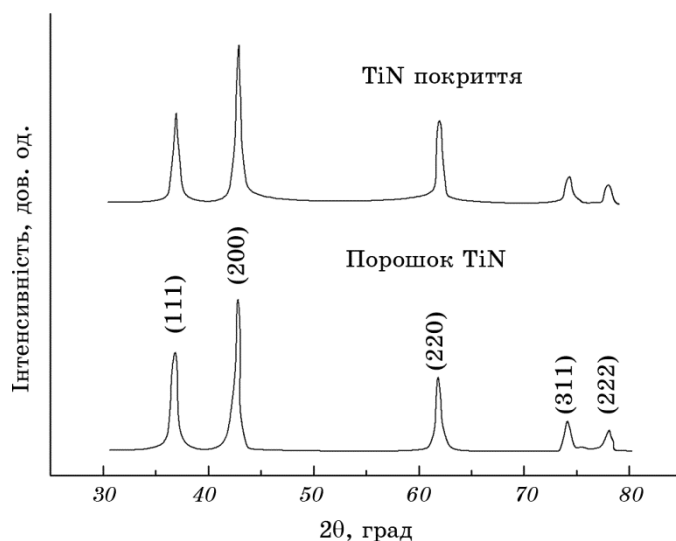
Випробування на електрохімічну корозію виконували на потенціостаті в триелектродній комірці в 3% водяному розчині NaCl.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Одержані покриття мали золотисто-жовтий колір, який характерний для стехіометричного нітриду титану. Рентгеноструктурний аналіз покриттів TiN на дюралі Д16, одержаних при постійному негативному потенціалі зсуву на підкладці, показав наявність тільки однієї фази: нітриду титану з ГЦК-ґратницею типу NaCl (рис. 2). На усіх рентгенограмах присутні дифракційні лінії (111), (200), (220) и (222).

Аналіз інтенсивности дифракційних максимумів вказує на наявність переважно аксіальної текстури {200} при низьких значеннях потенціалу зсуву (100 В). З ростом потенціалу зсуву інтенсивність лінії {200} зменшується, в той час як інтенсивність ліній {222} та {111} збільшується, а при значенні потенціалу зсуву 300 В виявляються тільки лінії {111}. Оцінка розмірів кристалітів за шириною Рентгенових ліній за допомогою формули Дебая–Шеррера дає середні значення 30–42 нм.

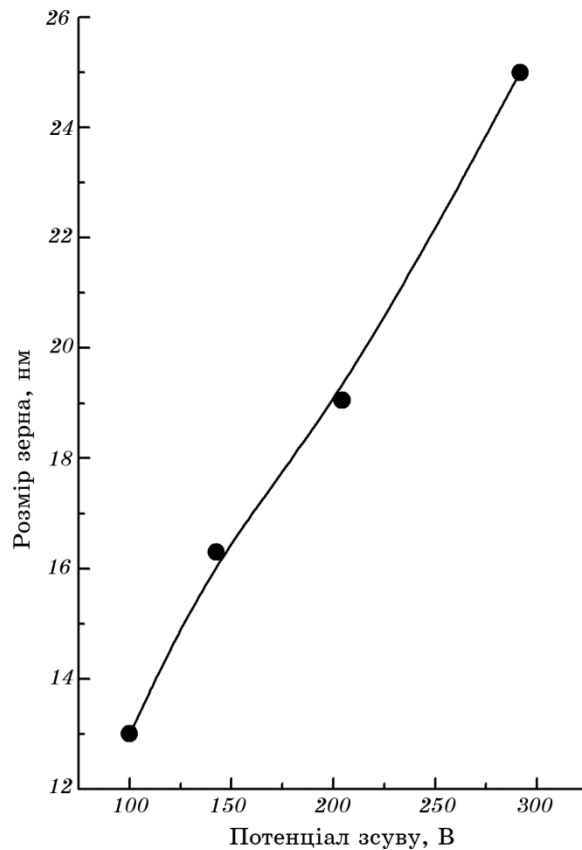
Покриття з нітриду титану не є ідеально стехіометричними внаслідок широкої області гомогенности TiN ( $0,6 < N/Ti < 1,16$ ). Тому його властивості сильно залежать від кількості азоту в нітриді. Оп-



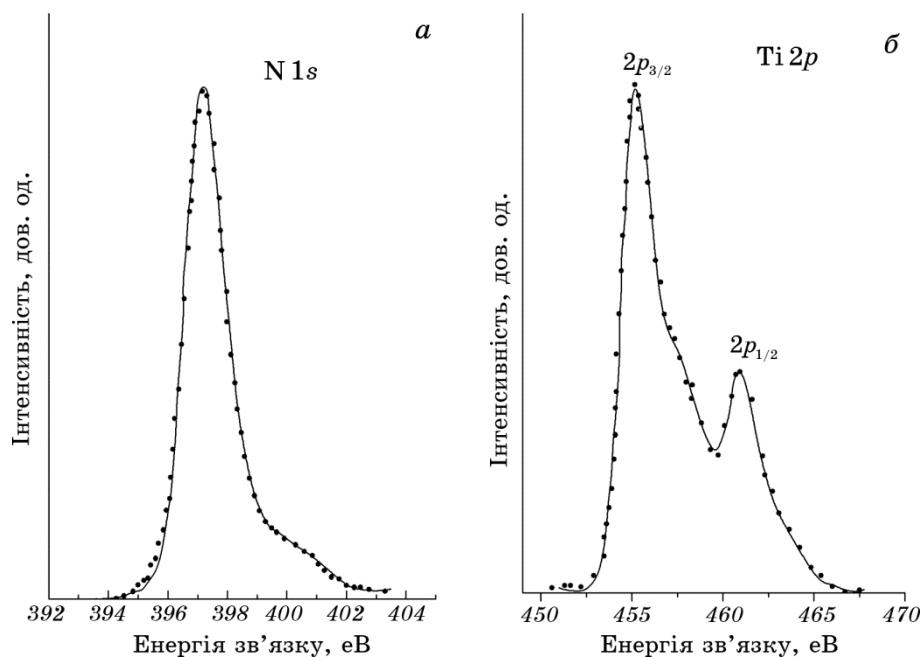
**Рис. 2.** Рентгенограма покриття TiN на поверхні стопу Д16 ( $U_{ac} = -300$  В). Залежність розміру зерна в покритті TiN на поверхні стопу Д16 від потенціалу зсуву.

тимальний склад  $\alpha$ -TiN покриття відповідає відношенню N/Ti = 0,98 [6].

Слід зазначити, що для покриттів мало місце розширення дифракційних ліній та збільшення параметра кристалічної ґратниці нітриду титану  $a$  до 0,4269 нм в порівнянні з масивним нітридом титану, для якого  $a = 0,4235$  нм [7]. Збільшення параметра кристалічної ґратниці може свідчити про високий рівень внутрішньої напруги. Аналіз кутового відношення дифракційних ліній показав, що значення мікронапруги ґратниці TiN ( $\Delta a/a$ ) дорівнює  $7,5 \cdot 10^{-3}$ , що відповідає густині дислокацій  $4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ . Причинами високих залишкових напруг в покритті є, перш за все, теплові ефекти, викликані різницею в коефіцієнтах теплового розширення покриття і підкладки, і, по-друге, напруга росту, що виникає внаслідок механічного ефекту йонного бомбування під час формування покриття. Аналіз залежності розміру зерна від потенціалу зсуву показав (рис. 3), що з



**Рис. 3.** Залежність розміру зерна в покритті TiN на поверхні ступу Д16 від потенціалу зсуву.



**Рис. 4.** РФЕ-спектри кістякових рівнів N 1s (а) і Ti 2p (б) покриття TiN на поверхні ступу Д16.

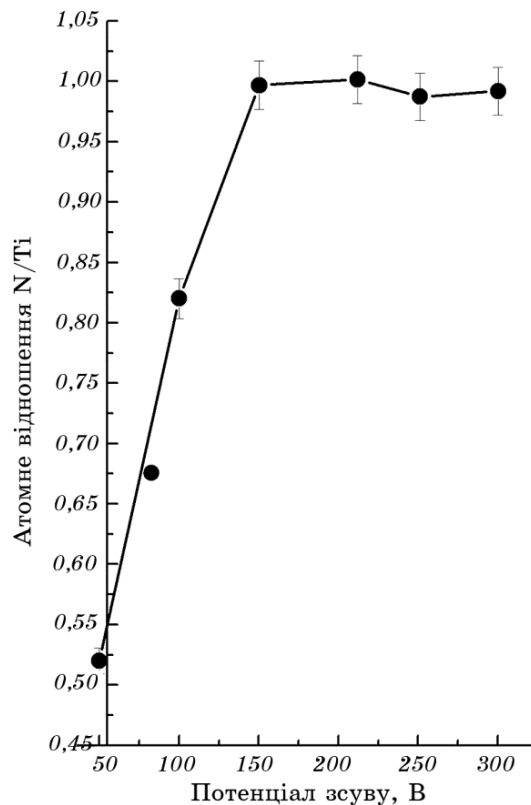
ростом потенціалу зсуву зерно збільшується.

Формування покриття TiN стехіометричного складу на поверхні ступу Д16 було підтверджено методом РФЕС. Наявність після йонного очищення поверхні на Рентгенових фотоелектронних спектрах кістякових рівнів дублета Ti  $2p_{3/2}$ –Ti  $2p_{1/2}$  з енергіями зв'язку Ti  $2p_{3/2}$  =  $455,8 \pm 0,2$  eV і Ti  $2p_{1/2}$  =  $462 \pm 0,2$  eV, а також піка N 1s з енергією зв'язку 396,7 eV свідчать про наявність в поверхневому шарі стехіометричної сполуки TiN (рис. 4).

За допомогою методу РФЕС було визначено атомні відношення N/Ti при різних значеннях потенціалу зсуву. Результати представлені на рис. 5, з якого випливає, що при потенціалі зсуву  $-(150-300)$  В атомне відношення N/Ti дорівнює 0,98–0,99, що відповідає оптимальному складу покриття TiN.

Мікротвердість TiN-покриттів на Д16 немонотонно залежить від тиску азоту в камері в процесі осадження. З ростом парціального тиску азоту до 0,32 Па мікротвердість монотонно збільшується до 38,9 ГПа (рис. 6). Із зростанням тиску азоту до  $\approx 0,8$  Па мікротвердість покриттів знижується до 27–29 ГПа. Цьому стану за даними рентгеноструктурного аналізу покриття відповідає формування монофазної сполуки складу TiN. При цьому істотно зменшуються кількість і розміри мікрокрапельної фази в покритті, що також пі-





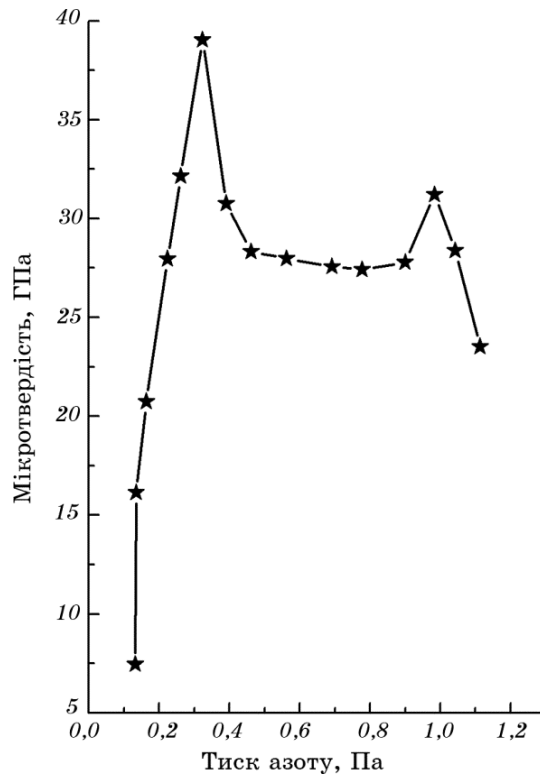
**Рис. 5.** Залежність атомного відношення N/Ti у покритті TiN на поверхні ступу Д16 від потенціалу зсуву.

дтверджується даними роботи [8]. При подальшому підвищенні тиску азоту мікротвердість знову збільшується до значення  $\cong 31$  ГПа.

Зменшення розміру мікрокрапель та їх кількості в покритті із збільшенням парціального тиску азоту можна пояснити утворенням на поверхні розпорошеного титанового катода плівок з нітриду титану.

Вірогідність утворення таких плівок зростає пропорційно кількості йонів азоту (тиску) в камері, які виникають при контакті елементарного дугового розряду з атомами навколишнього азоту. Атоми азоту, що іонізуються, здатні вступати в хімічну реакцію з титановим катодом, утворюючи нітриди.

Виникнення тяжкотопких плівок нітридів на поверхні катода призводить до зменшення коефіцієнта його розпорошення і, відповідно, до зменшення елементарної області розтопу, з якої вилітають мікрокраплі. Кількість і розміри таких мікрокрапель зменшуються, порівняно з режимом розпорошення при менших тисках



**Рис. 6.** Залежність мікротвердості покриття TiN на поверхні стопу Д16 від тиску азоту ( $U_{зс} = -300$  В).

азоту.

Твердість покриття істотно залежить від потенціалу зсуву на підкладці, який визначає енергію заряджених частинок, що формують покриття. У якості таких частинок виступають йони або мікрокраплі з достатньо великим відносним зарядом (відношення заряду до маси). Збільшення цієї енергії сприяє підвищенню рухливості поверхневих атомів покриття, що полегшує формування кристалічної структури сполуки, призводячи до зростання розміру зерна та зменшення внутрішніх напружень.

При дослідженні триботехнічних характеристик встановлено, що покриття TiN, осаджене на алюмінієвому стопі Д16, забезпечує зниження коефіцієнта тертя приблизно в 1,6 раз, а швидкість зносу зменшується в 50 разів.

Випробування на електрохімічну корозію показали, що густина струму корозії змінюється від величини порядку  $10^{-4}$  А·см $^{-2}$  для вихідного зразка з Д16 до  $10^{-6}$  А·см $^{-2}$  для дюралі з покриттям (рис. 7). Таким чином встановлено, що швидкість корозії дюралю Д16 з по-

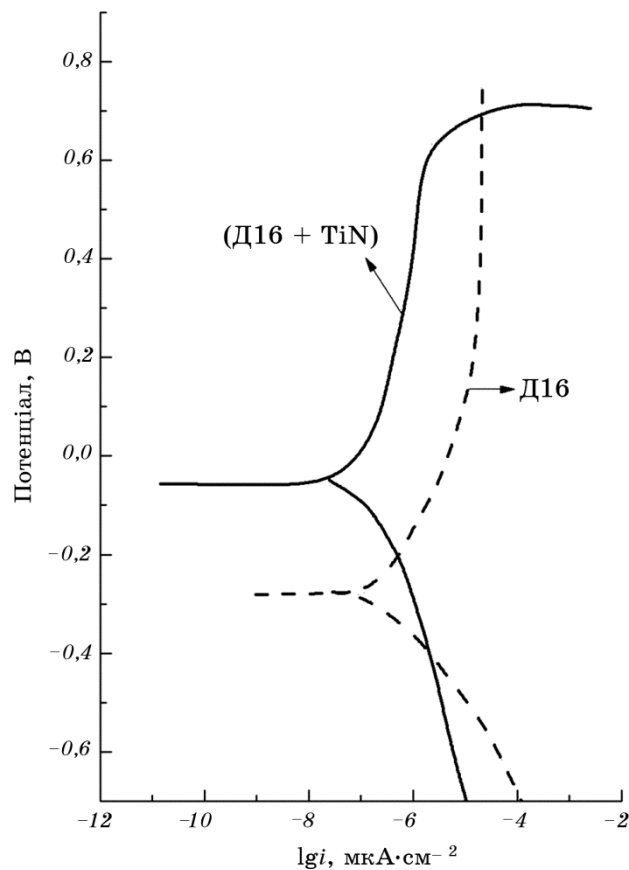


Рис. 7. Поляризаційна крива покриття TiN на поверхні ступу Д16 ( $U_{зс} = -300$  В).

криттям TiN зменшується приблизно на два порядки.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Досліджено фізико-хімічні властивості нанокристалічних покриттів з TiN, осаджених на поверхню ступу Д16 методом низькотемпературного вакуумно-дугового осадження на установці «Булат-6». Для очищення та активації поверхні підкладки розроблено широкоапертурне плазмове джерело йонів  $Ag^+$  з розрядною коміркою Пеннінґового типу.
2. У всіх покриттях, одержаних при різних параметрах осадження, встановлено наявність нітриду титану  $\alpha$ -TiN з періодом ґратниці  $a = 0,4269$  нм.
3. Мікротвердість нанокристалічних TiN покриттів на Д16 немоно-

тонно залежить від тиску азоту в камері «Булат-6» в процесі осадження. Однак з ростом парціального тиску азоту до 0,32 Па мікротвердість монотонно збільшується до 38,9 ГПа.

4. Наявність нанокристалічного покриття з TiN на Д16 призводить до зниження коефіцієнта тертя приблизно в 1,6 раз, при цьому швидкість зносу зменшується в 50 разів.

5. Швидкість корозії стопу Д16 з нанокристалічним покриттям TiN зменшується приблизно на два порядки в порівнянні з вихідним стопом Д16.

Роботу виконано в рамках проекту Державної цільової науково-технічної програми «Нанотехнології та наноматеріали» № 1.1.1.7-03/10-Д.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. A. A. Urgenson, *Metallovedenie i Termicheskaya Obrabotka*, No. 3: 50 (1956) (in Russian).
2. I. I. Aksenov, V. G. Bren, V. G. Padalka, and V. M. Khoroshikh, *Sov. J. Techn. Phys.*, **48**, No. 6: 1165 (1978) (in Russian).
3. H. Randhawa and P. C. Johnson, *Surf. Coat. Technol.*, **31**: 303 (1987).
4. A. A. Andreev, V. P. Sablev, V. M. Shulaev, and S. N. Grigoriev, *Vakuumno-Dugovye Ustroystva i Pokrytiya* (Kharkov: NSC 'KhPhTI': 2005) (in Russian).
5. L. S. Umanskiy, Yu. S. Skakov, A. S. Ivanov, and L. N. Rastorguev, *Kristallografiya, Rentgenografiya i Elektronnaya Mikroskopiya* (Moscow: Metallurgiya: 1982) (in Russian).
6. B. U. Asanov and V. P. Makarov, *Vestnik Kyrgyzsko-Rossiyskogo Slavyanskogo Universiteta*, No. 2: 45 (2002) (in Russian).
7. G. V. Samsonov, *Nitridy* (Kiev: Naukova Dumka: 1969) (in Russian).
8. I. I. Aksenov, A. A. Andreev, V. F. Belous, V. E. Strelitskiy, and V. M. Khoroshikh, *Vakuumnaya Duga: Istochniki Plazmy, Osazhdenie Pokrytiy, Poverkhnostnoe Modifitsirovanie* (Kiev: Naukova Dumka: 2012) (in Russian).