

УДК 620.193:620.196

ФАЗОВИЙ СКЛАД, СТРУКТУРА І МІКРОТВЕРДІСТЬ ВАКУУМНИХ ІОННО-ПЛАЗМОВИХ ПОКРИВІВ НА ОСНОВІ Тi ТА Ni

О. Б. ГАСІЙ

Національний лісотехнічний університет України, Львів

Наведено результати досліджень фазового складу, структури та мікротвердості вакуумних іонно-плазмових покривів на основі Ti та Ni. Проаналізовано вплив на них хімічного складу реакційного середовища, тиску газу, напруги, температури підкладки, сепарації плазмового потоку. Запропоновано оптимальні режимні параметри осадження конденсатів.

Ключові слова: вакуумні іонно-плазмові покриви, фазовий склад, структура, мікротвердість, метод Рітвельда, функція Марча–Доллаза.

Електрофізичні методи є одними з найбільш високотехнологічних і екологічно чистих способів нанесення покривів. Найпрогресивнішим з них є метод осадження конденсатів у вакуумі в умовах іонного бомбардування (метод КІВ). Загальновідомо, що фізико-механічні та експлуатаційні властивості будь-яких покривів, насамперед визначає їх структурно-фазовий стан. Мета роботи – визначити структуру, фазовий склад і мікротвердість вакуумних іонно-плазмових покривів на основі Ti і Ni та оцінити вплив на них хімічного складу реакційного середовища, струму дуги, опорної напруги, тиску газу та температури підкладки. На основі цього запропоновано модель таких покривів.

Методика експериментів, досліджувані покриви та режими їх осадження. Покриви наносили на установці для іонно-плазмового напилення “Булат-3Т”. Джерелом напилюваного матеріалу слугували катоди, виготовлені із титану марки ВТ1-0 і нікелю НП-2. Як підкладку використовували зразки із армо-заліза і сталі 45.

Режими осадження вакуумних іонно-плазмових покривів наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Режими осадження вакуумних конденсатів

№ по-криву	Компоненти покриву	Матеріал випаровувачів I, II і струм дуги, А		Робочий газ	Тиск газу, Па	Опорна напруга, В	Температура підкладки, °С	Товщина покриву, μm
		I	II					
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Ti	Ti/100	–	–	–	150	350	5...6
2	Ti–N	Ti/100	–	N ₂	0,4...0,5	150	350	5...6
3	Ti–N	Ti/100	–	N ₂	0,4...0,5	150	450	4
4	Ti–C	Ti/100	–	C ₂ H ₂	0,06...0,07	150	400	6...7
5	Ti–C	Ti/100	–	CH ₄	0,3...0,4	150	400	6...7

Контактна особа: О. Б. ГАСІЙ, e-mail: o.hasiy@gmail.com

Продовження табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
6	Ti-Ni-N	Ti/100	Ni/100	N ₂	0,4...0,5	150	400	5...6
7	Ti-Ni-N	Ti/100	Ni/170	N ₂	0,4...0,5	150	400	5...6
8	Ti-Ni-N	Ti/100	Ni/150	N ₂	0,4...0,5	150	400	5...6
9	Ti-Ni-N	Ti/100	Ni/150*	-//-	-//-	200	400	4...5
10	Ti-Ni-N	Ti/100	Ni/70*	-//-	-//-	200	400	4
11	Ti-Ni-N	Ti/100	Ni/100	-//-	-//-	160	400	5...6
12	Ti-Ni-N	Ti/100	Ni/100*	-//-	-//-	200	400	4...5
13	Ti-Ni-N	Ti/100	Ni/70	-//-	-//-	160	400	4...5
14	Ti-Ni-N	Ti/100	Ni/100**	-//-	-//-	200	400	4...5
15	Ti-Ni-N	Ti/100	Ni/150**	-//-	-//-	200	400	4...5
16	Ni	Ni/100	-	Ar	0,3...0,4	150	300	5...6
17	Ni-N	-	Ni/150*	N ₂	0,4...0,5	150	400	6...7
18	Ni-N	-	Ni/100	N ₂	0,4...0,5	150	400	5...6

* – напилення з нікелевого катода зі суцільним сепаратором; ** – зі щільним сепаратором.

Мікроструктуру і товщину напиленого поверхневого шару покривів досліджували на металографічних мікроскопах МИМ-8 і “Neophot”, мікротвердість – на мікротвердомірі ПМТ-3. Рентгеноструктурний аналіз виконували на дифрактометрі ДРОН-3,0 в CuK_α -випромінюванні в діапазоні кутів $2\theta = 20...90^\circ$ з кроком $0,05^\circ$ і витримкою в точці 3 с. Отримані результати аналізували методом Рітвельда за допомогою програмного пакета GSAS [1]. Текстуру покривів вивчали з використанням функції Марча–Доллаза [2]. Кількісний аналіз покривів здійснювали на мікрорентгеноспектральному аналізаторі “SamebaX” та сканівному електронному мікроскопі ZEISS EVO40XVP зі системою INCA Energy. Наведено (табл. 2) хімічний склад досліджуваних трикомпонентних покривів.

Таблиця 2. Хімічний склад покривів

№ покриву	Ti	Ni	Fe	Σ	Похибка, $\pm\%$
9	73,7	2,6	0,6	76,9	0,2
10	74,2	0,8	0,6	75,6	0,2
11	27,4	58,2	1,5	87,1	0,4
12	72,6	1,9	0,6	75,1	0,2
13	38,6	45,2	1,5	85,3	0,4
14	71,1	4,5	0,6	76,2	0,2
15	70,8	7,0	0,6	78,4	0,2

Обговорення результатів досліджень. В металографічному аспекті покриви мають вигляд світлої смуги змінної товщини, яка не піддається травленню в 3%-му спиртовому розчині HNO_3 . Мікроструктуру найтипівіших досліджуваних покривів наведено на рис. 1.

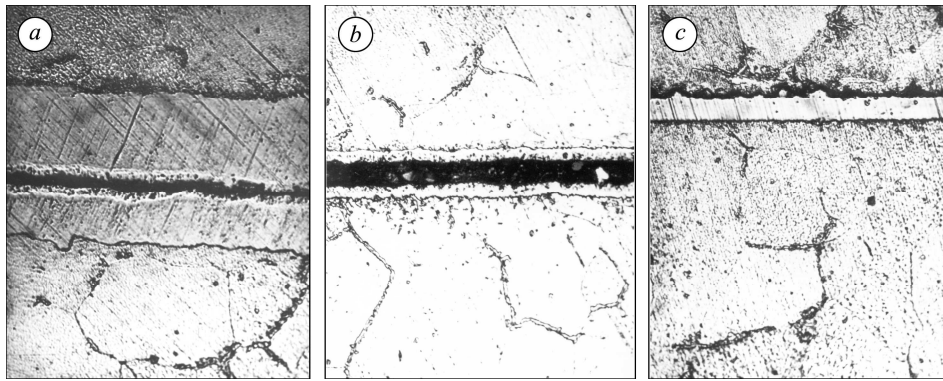
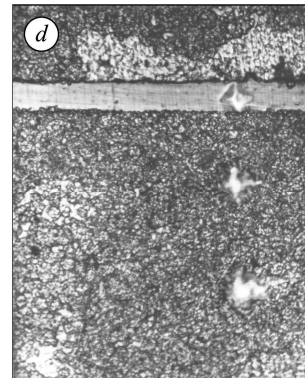


Рис. 1. Мікроструктура армко-заліза (*a-c*) і сталі 45 (*d*) з вакуумними іонно-плазмовими покриттями ($\times 800$):

- a* – Ti (№ 1) + Ti–N (№ 2);
b – Ti–Ni–N (№ 14) + Ti–N (№ 2);
c – Ti–Ni–N (№ 7); *d* – Ni–N (№ 18).

Fig. 1. Microstructure of Armco-iron (*a-c*) and Steel 45 (*d*) with vacuum ion-plasma coatings ($\times 800$):

- a* – Ti (№ 1) + Ti–N (№ 2);
b – Ti–Ni–N (№ 14) + Ti–N (№ 2);
c – Ti–Ni–N (№ 7); *d* – Ni–N (№ 18).



На спектрограмі покриття з TiN чітко видно піки інтенсивності титану і азоту. Кількісний склад TiN відповідає його стехіометричному співвідношенню. Слід зауважити, що як на спектрограмі, так і на дифрактограмі є піки заліза, оскільки через малу товщину покриття електронні та рентгенівські промені досягали підкладки. На електронному зображенні поверхні не спостерігаємо виразного рельєфу покриття (рис. 2), що підтверджує результати досліджень його шорсткості: $R_a = 0,75 \mu\text{m}$, що лише на 31% більше, ніж шорсткість основи [3].

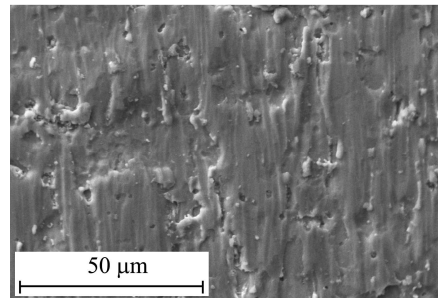


Рис. 2. Рельєф поверхні покриття із TiN.

Fig. 2. Surface topography of TiN coating.

Відомо, що сполука TiN є фазою втілення зі структурою ГЦК-гратки з параметром комірки $a = 4,250 \text{ \AA}$ [4]. Аналіз відносних інтенсивностей дифракційних піків фази TiN показав чітко виражену аксіальну текстуру в кристалографічному напрямку [111], про що свідчить значно підвищена інтенсивність дифракційних піків (111) та (222) (рис. 3а). Зерна TiN переважно орієнтовані так, що площина (111) є паралельною до площини підкладки. Уточнення дифракційних результатів методом Рітвельда з використанням функції Марча–Доллаза для опису текстури показало, що параметр комірки ГЦК-гратки дорівнює $4,271 \text{ \AA}$, а коефіцієнт текстури (параметр Марча) для площини (111) – 0,203. Отримавши значення параметра Марча r , можна визначити ступінь текстурованості фази за формулою [5]

$$\eta = \sqrt{\frac{(1-r)^3}{1-r^3}} \cdot 100\% .$$

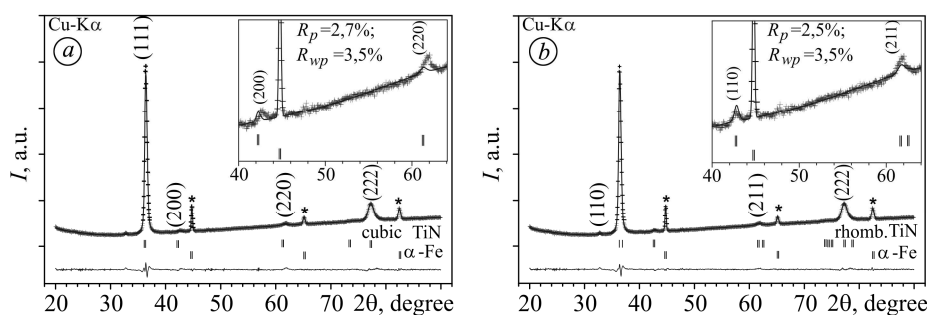


Рис. 3. Експериментальний (+), розрахунковий (верхня лінія) і узагальнений (нижня лінія) дифракційні профілі покриття із TiN: *a* – кубічна гратка; *b* – ромбоєдрична. Вертикальні риси відповідають брегівським пікам складових фаз. Зірочкою відзначено відбиття від підкладки.

Fig. 3. Experimental (+), calculated (upper line) and synthesized (lower line) diffraction profiles of TiN coating: *a* – cubic lattice; *b* – rhombohedral lattice. Vertical lines correspond to the Bragg peaks positions of phases components. Asterisk indicates the reflection from the base.

Одержане значення параметра *r* відповідає ступеню текстурованості $\eta = 71\%$. Уточнення фази TiN в ГЦК-гратці показало значний зсув піків (200) та (220) відносно теоретично розрахованих значень 2θ (подвійного кута ковзання) приблизно на $0,5^\circ$ (рис. 3*a*). Такий зсув є свідченням деформації кубічної гратки. Згідно з аналізом ймовірних структурних переходів, виявлене розташування дифракційних піків найбільше відповідає ромбоєдричній (тригональній) сингонії. Схематично трансформацію кубічної гратки в ромбоєдричну показано на рис. 4. Слід зазначити, що кристалографічна площина (111) в кубічній та ромбоєдричній гратках збігається. Уточнення структури TiN в ромбоєдричній гратці показало кращу збіжність між експериментальними та теоретичними дифракційними профілями, на що вказує зменшення профільного фактора розбіжності R_p з 2,7% до 2,5% і зваженого профільного фактора розбіжності R_{wp} – з 3,5% до 3,3% (рис. 3*b*).

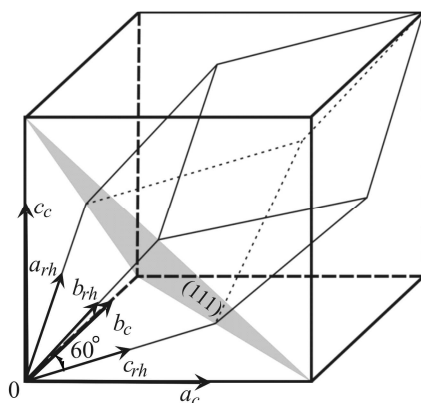


Рис. 4. Трансформація структури покриття із TiN з кубічної гратки в ромбоєдричну.

Fig. 4. Transformation of TiN coating structure with the cubic lattice into the rhombohedral one.

Співвідношення між параметрами комірки кубічної та ромбоєдричної ґраток визначаємо за формулою

$$a_{rh} = b_{rh} = c_{rh} = \frac{\sqrt{2}}{2} a_c,$$

де a_{rh} , b_{rh} , c_{rh} – параметри комірки ромбоєдричної ґратки; a_c – параметр комірки кубічної ґратки.

Уточнений період ромбоєдричної ґратки TiN дорівнює $3,002 \text{ \AA}$, що на 29% менше, ніж кубічної; кут між ребрами $\alpha = 59,23^\circ$. Причиною ромбоєдричної деформації є стиск кубічної ґратки в площині (111), який може виникнути внаслідок напружень, зумовлених нанесенням покриття. Параметр Марча для площини (111) в ромбоєдричній ґратці $r = 0,232$, що відповідає ступеню текстурованості $\eta = 68\%$.

Рентгеноструктурні дослідження покриттів з нікелю, осаджених в атмосфері азоту (№ 17, 18), показали відсутність у конденсаті нітридів нікелю Ni_3N . Дифрактограма таких покриттів практично така ж, як для покриття з нікелю, осадженого у вакуумі $(6...8) \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$. Однак лінії у них

дещо ширші, що, очевидно, пов'язано з більшими напруженнями внаслідок утворення твердих розчинів азоту в нікелі. Після термообробки у вакуумі при 900°C впродовж 4 h з'являються інтенсивні, але дуже розмиті лінії Fe (Ni) і Ni (Fe). Це свідчить про утворення дифузійного перехідного шару між покритвом і основою. Аналіз покритву Ti-Ni-N (№ 9), осадженого з Ti і сепарованого потоку нікелевого випаровувача, показав присутність в шарі фази TiN з сильно вираженою аксіальною текстурою по (111) і (222). Чистих металів Ti і Ni, а також сполук Ni₃N у покритві не виявлено, що можна пояснити низьким (2,6%) вмістом Ni (табл. 2).

Зниження густини потоку нікелевої плазми (за зменшення струму дуги до $I_a = 100$ А (№ 12) і $I_a = 70$ А (№ 10) не призводить до помітних змін фазових складів і характеру текстурування структур. Вміст нікелю в таких покритвах відповідно 1,9% і 0,8% (табл. 2). Структура таких конденсатів, очевидно, є механічною сумішшю TiN і Ni. Мікротвердість покриттів становить: Ti-Ni-N (№ 10) – 20,5 GPa; Ti-Ni-N (№ 12) – 17 GPa. Рентгеноструктурні дослідження покриттів на основі Ti-Ni-N під час сепарування нікелевої плазми за допомогою щільного екрана (покритви № 14 і 15) з вмістом нікелю в покритві відповідно 4,5 і 7% (табл. 2) показали, що основа конденсатів – фаза TiN з текстурою по (111) і (222). Наявні також лінії Ni по (200) і (111). Структура покриттів, очевидно, також є механічною сумішшю Ti-Ni-N. Мікротвердість покриттів № 14 і 15 становить відповідно 15 і 13 GPa.

Результати рентгеноструктурних досліджень покриттів Ti-Ni-N (№ 11 і 13) показали, що конденсати містять фази TiN, які фактично мають табличні значення d/n і співвідношення інтенсивностей піків, а також практично нетекстурованого Ni. Однак їм характерна низька інтенсивність всіх піків порівняно з попередніми покритвами Ti-Ni-N. На рентгенограмі помітною є лінія (004) фази Ni₃Ti. Основою покриттів є нікелева зв'язка, вміст нікелю в покритві № 11 – 58...59%, в № 13 – 44...46% з дисперсними пошаровими включеннями Ti-Ni. Відсутність текстури в таких покритвах, очевидно, пояснюється зміною умов тепловідведення під час іонного бомбардування. Мікротвердість покритву № 11 – 3,8 GPa, № 13 – 5,2 GPa. Зміна температури підкладки під час осадження покритву № 13 до 300 і 500°C не призвела ні до зміни фазового складу, ні до зміни структури. Мікротвердість для всіх покриттів з температурами підкладки 300, 400 і 500°C становила 5,1...5,4 GPa, коливаючись у межах похибки вимірювань.

На підставі досліджень визначили режими нанесення різного типу вакуумних іонно-плазмових покриттів (табл. 3). Режими обрані за умови стабільного горіння дуги за мінімального вмісту крапельної фази.

Таблиця 3. Оптимізовані режимні параметри нанесення іонно-плазмових покриттів

Осаджуваний покритв	Ti	TiN	TiC	Nb	Ni	Ni
Основні технологічні параметри						
Середовище	–	N ₂	C ₂ H ₂	Ar	Ar	N ₂
Тиск газу, Pa	–	0,4...0,5	0,06...0,07	0,1...0,2	0,2...0,3	0,2...0,3
Струм дуги випаровувача, A	90	100	100	170	90	100
Мінімальна напруга, V	–	150	150	–	–	–

Запропоновано моделі одно-, дво- та чотиришарових покриттів, які відображають їхню будову, мікротвердість і фазовий склад (рис. 5). Окремі з них далі досліджували для визначення їх експлуатаційних характеристик.

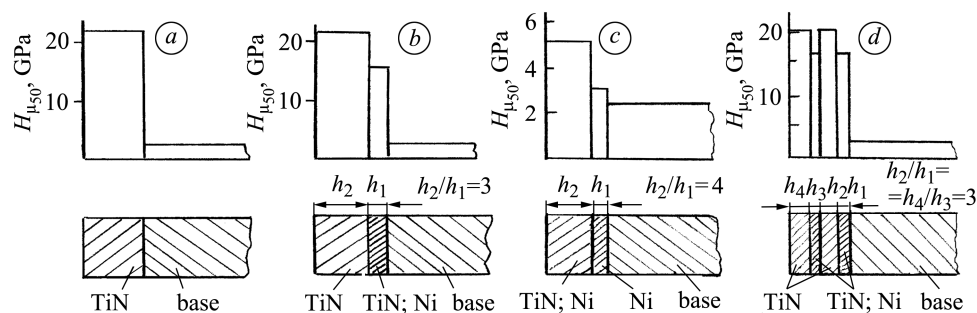


Рис. 5. Будова, мікротвердість і фазовий склад покриттів: *a* – Ti–N (№ 2);
b – Ti–N (№ 2) + Ti–Ni–N (№ 14); *c* – Ti–Ni–N (№ 13) + Ni–N (№ 17);
d – Ti–N (№ 2) + Ti–Ni–N (№ 13) + Ti–N (№ 2) + Ti–Ni–N (№ 13).

Fig. 5. Structure, microhardness and phase composition of coatings: *a* – Ti–N (№ 2);
b – Ti–N (№ 2) + Ti–Ni–N (№ 14); *c* – Ti–Ni–N (№ 13) + Ni–N (№ 17);
d – Ti–N (№ 2) + Ti–Ni–N (№ 13) + Ti–N (№ 2) + Ti–Ni–N (№ 13).

ВИСНОВКИ

Аналізуючи отримані результати дослідження структури покриттів, можна зробити висновок про наявність у них чітко вираженої текстури, за винятком покриттів системи Ti–Ni–N, одержаних за нижчої опорної напруги. Виявлено структурні перетворення в покритті з TiN. Вирішально на фазово-структурний стан діє хімічний склад катодів та тиск реакційного газу, а вплив температури підкладки несуттєвий в межах досліджуваного діапазону. Завдяки утворенню неперервних твердих розчинів Fe (Ni) і Ni (Fe) на межі між покритвом і підкладкою нікельвмісні конденсати можна використовувати як нижній шар у двошарових покриттях. Задовільна мікротвердість досліджуваних покриттів дає змогу очікувати позитивних результатів випробувань на зносотривкість. Одержані покриття (завдяки оптимізованим режимним параметрам нанесення) можна використовувати в експериментах з визначення їх експлуатаційних характеристик.

РЕЗЮМЕ. Приведены результаты исследований фазового состава, структуры и микротвердости вакуумных ионно-плазменных покрытий на основе Ti и Ni. Проанализировано влияние на них химического состава реакционной среды, давления газа, напряжения, температуры подложки, сепарации плазменного потока. Предложены оптимальные режимные параметры осаждения конденсатов.

SUMMARY. The results of researches of the phase composition, structure and microhardness of vacuum ion-plasma coatings, based on Ti and Ni, are proposed. The influence of different factors, such as: chemical composition of reactionary working medium, gas pressure, voltage, base temperature, separation of plasma flow on them is analyzed. Optimal parameters of condensate evaporation process are proposed.

1. Larson A. C. and von Dreele R. B. General structure analysis system (GSAS). – Los Alamos: Los Alamos Neutron Science Center, 1994. – 224 p.
2. Dollase W. A. Correction of Intensities for Preferred Orientation in Powder Diffractometry: Application of the March Model // J. of Appl. Crystallogr. – 1986. – **19**. – P. 267–272.
3. Голубець В. М., Гасій О. Б. Вплив технологічних параметрів на деякі характеристики йонно-плазмових покриттів // Проблеми трибології. – 2004. – № 1. – С. 67–71.
4. Duwez P. and Odell F. Phase Relationships in the Binary Systems of Nitrides and Carbides of Zirconium, Columbium, Titanium, and Vanadium // J. of the Electrochem. Soc. – 1950. – **97**. – P. 299–304.
5. Zolotoyabko E. Determination of the degree of preferred orientation within the March–Dollase approach // J. of Appl. Crystallogr. – 2009. – **42**. – P. 513–518.

Одержано 26.05.2015