

## ОСАЖДЕНИЕ СВЕРХТВЕРДЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ TiN ПОКРЫТИЙ

А.А. Андреев, В.М. Шулаев, В.Ф. Горбань\*, В.А. Столбовой

Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт"  
Украина

\*Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича (Киев)  
Украина

Поступила в редакцию 10.11.2006

Получены вакуумно-дуговые TiN покрытия, осаждаемые в условиях имплантации металлических и газовых ионов, обладающие сверхвысокой твердостью  $40 \div 53$  ГПа. Синтез покрытий осуществлялся при температурах подложки от 105 до 320 °С, что расширяет круг обрабатываемых материалов, включая нанесение покрытий на изделия из конструкционных сталей, алюминиевых и медных сплавов.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широко применяются вакуумно-дуговые износостойкие TiN покрытия, обладающие твердостью  $22 \div 25$  ГПа с внутренними напряжениями  $3 \div 6$  ГПа. Они увеличивают стойкость инструментов и деталей машин в несколько раз, обладают высокими антикоррозионными характеристиками, имеют привлекательные декоративные свойства. Однако эти покрытия создают в подложке растягивающие напряжения, снижающие усталостную прочность и несущую способность системы "подложка-покрытие". Кроме того, для формирования высоких физико-механических характеристик и адгезии покрытия TiN к подложке необходимо поддерживать ее температуру на уровне 500 °С, что существенно ограничивает круг покрываемых материалов.

Одним из путей снижения внутренних напряжений в покрытии и температуры подложки является использование плазменных методов с ионной имплантацией в процессе осаждения покрытий (plasma-based ion implantation and deposition или РВИ&D), позволяющие получать плотные твердые покрытия с хорошей адгезией [1]. В частности, при подаче процессе осаждения покрытия постоянного отрицательного потенциала 75 В и отрицательных импульсов амплитудой 5 кВ длительностью  $1 \div 3$  мкс и частотой следования  $1 \div 2$  кГц получены TiN покрытия с микротвердостью 21 ГПа и внутренними напряжениями  $0,9 \div 2,9$  ГПа. При этом температура подложки составляла около

150 °С, что позволяло наносить эти покрытия на подложки из конструкционных сталей и алюминия [2]. Также известно, что ионная имплантация даже при относительно небольших энергиях (0,5 – 5 кэВ) может эффективно использоваться для уменьшения внутренних напряжений, величина которых зависит от произведения амплитуды импульсов на частоту их следования. Увеличивая величину этого произведения можно уменьшить внутренние напряжения в покрытиях TiN до уровня 1 ГПа [3].

Одной из основных характеристик материала является отношение его твердости  $H$  к модулю упругости (модулю Юнга)  $E$ . Как правило, твердость и модуль Юнга коррелируют в определенной степени. Зная эти величины, можно оценить уровень сопротивления покрытия пластической деформации, который тем выше, чем больше отношение  $H/E^*$  и  $H^3/E^{*2}$ . Их величины характеризуют способность материала к изменению его размеров и формы в процессе деформации и могут служить качественной сравнительной характеристикой сопротивления материалов деформированию при механическом нагружении [4, 5].

Главным достижением новой технологии стало существенное снижение температуры синтеза TiN покрытий до 100 – 150 °С. Благодаря этому стало возможным наносить покрытия нитрида титана на все типы конструкционных и инструментальных сталей, включая и те марки, которые имеют низкие температуры отпуска [2].

Анализ процессов, происходящих в покрытии при ионной имплантации в процессе его осаждения, указывает на возможность получения сверхтвердых (более 40 ГПа) TiN покрытий при температурах подложки от 100 °С и более и при этом существенно увеличить их сопротивление пластическому деформированию.

Однако в литературе не обнаружено сообщений о получении сверхтвердых покрытий с использованием метода РВП&D.

Целью данной работы является сопоставление твердости, отношений  $H/E^*$  и  $H^3/E^{*2}$  покрытий, полученных в двух режимах: традиционного вакуумно-дугового осаждения и методом плазменной ионной имплантации и осаждения.

## МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЙ

Покрытия TiN были нанесены с использованием модернизированной вакуумно-дуговой установки “Булат-6” [6]. Испаряемый материал – титановый сплав ВТ1-0. Ток дуги составлял 85 А, давление азота в камере – 0,665 Па, расстояние от испарителя до подложки – 250 мм, подложки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т диаметром 19 мм и толщиной 5 мм, а также медной фольги 0,2 мм.

В процессе осаждения на подложку подавали отрицательные импульсы напряжения 10 мксек с частотой следования 7 кГц и постоянный отрицательный потенциал в диапазоне от – 5 (плавающий потенциал) до – 400 В.

Рентгеноструктурные исследования проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 в фильтрованном  $\text{Cu-K}_\alpha$  излучении.

Морфология поверхности и характер распределения частиц капельной фазы исследовалась на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-840.

Автоматическое микроиндентирование проводили с помощью индентора “Микрон-Гамма” с пирамидой Берковича при нагрузке в пределах 20 г с автоматически выполняемыми нагружением и разгрузением на протяжении 30 с, а также записью диаграмм нагруже-

ния и разгрузки в координатах  $F - h$ . Точность определения нагрузки  $F$  составляла  $10^{-3}$  Н, глубины индентора  $\pm 2,5$  нм. Значения характеристик  $F$ ,  $h_{\max}$ ,  $h_p$ ,  $h_c$ ,  $H_{IT}$ ,  $E_{IT}$ ,  $E_{IT}^*$  определялись и вычислялись автоматически по стандарту ISO 14577-1:2002.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Покрытия TiN, осажденные вакуумно-дуговым способом без имплантации, показали твердость  $25 \div 27$  ГПа при модуле упругости  $E = 320$  ГПа. Величина отношения  $H/E^*$  составила  $0,089 \div 0,1$ ; а  $H^3/E^{*2} - 0,197 \div 0,27$ .

Покрытия, осажденные при тех же условиях, но с ионной имплантацией, показали твердость  $41 \div 53$  ГПа при модуле упругости  $410 \div 440$  ГПа. Соответственно, соотношение  $H/E^*$  достигало  $0,100 \div 0,129$ ; а  $H^3/E^{*2} - 0,430 \div 0,885$ .

Рентгеноструктурные исследования фазового состава покрытий, полученных при постоянном отрицательном потенциале в условиях имплантации, так и при ее отсутствии показали наличие только одной фазы нитрида титана с ГЦК решеткой. У обоих типов образцов имело место увеличение периода кристаллической решетки (табл. 1) по сравнению с массивным нитридом титана (0,424 нм) и значительное уширение дифракционных линий (в 7 – 9 раз шире, чем для массивного TiN).

Таблица 1

Условия осаждения и характеристики сверхтвердых покрытий TiN

$H$ , ГПа	$E$ , ГПа	$T$ , °С	$U_{\text{пр}}$ , В	$J_{\text{отп}}$ , В	$a_{\text{п}}$ , нм
50	310	140 – 145	–20	{111} – 0,15 {200} – 1,0	$a_{111} = 0,43100$ $a_{200} = 0,42644$
44	419	155	–40	{111} – 0,95 {200} – 1,0	$a_{111} = 0,42835$ $a_{200} = 0,42539$
52 ÷ 53	420	320	–230	{111} – 1,0	$a_{111} = 0,42692$
36 ÷ 42	410 – 420	105	“пла- ваю- щий”	{111} – 1,0 {200} – 0,89 {220} – 0,20	$a_{111} = 0,42558$ $a_{200} = 0,42550$ $a_{220} = 0,42590$

При исследовании покрытий с имплантацией анализ интенсивности дифракционных линий указывает на наличие аксиальной текстуры преимущественно {200} при низких значениях постоянного потенциала ( $10 \div 20$  В). По мере его увеличения уменьшается

интенсивность линий  $\{200\}$ , увеличивается  $\{220\}$  и  $\{111\}$ , а при значениях более 200 В присутствуют только линии  $\{111\}$ . Оценка размеров кристаллитов из ширины рентгеновских линий дает средние значения 20 – 30 нм.

Температура подложки зависит от уровня постоянного потенциала и составляет  $105 \div 145$  °С при “плавающем” ( $-5 \div 8$  В) потенциале и 20 В, и при его увеличении увеличивалась до  $270 \div 320$  °С при  $200 \div 230$  В.

Морфология поверхности покрытий как осажденных при постоянном отрицательном потенциале 230 В без имплантации, так и осажденных при потенциалах от 20 до 400 В с имплантацией имеет одинаковый характер. Поверхность осаждения ячеистая с размерами ячеек  $0,5 \div 3$  мкм (рис. 1).

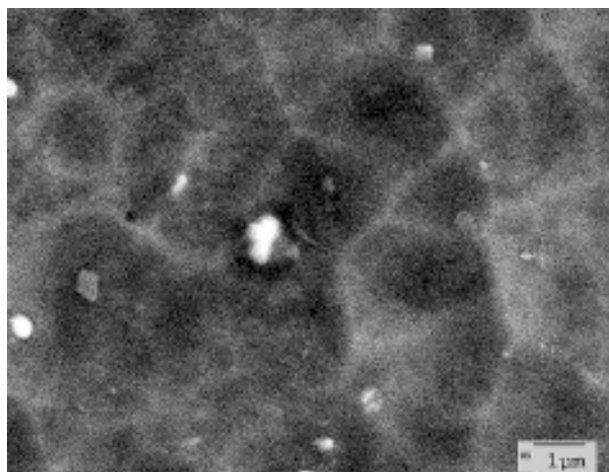


Рис. 1. Поверхность покрытий TiN, осажденных при постоянном потенциале подложки 230 В и импульсном с амплитудой 2 кВ и частотой следования 7 кГц.

Ячейки наиболее явно выражены при постоянных потенциалах от  $40 \div 230$  В. При потенциалах 20 В и 400 В они выражены значительно слабее, а при “плавающем” потенциале) они отсутствуют вовсе. Покрытие, осажденное в условиях имплантации при “плавающем” потенциале имеет твердость  $36 \div 44$  ГПа и содержит очень большое количество макрочастиц (капель). На поверхности покрытий форма капель округленная, структура покрытий столбчатая (рис. 2, 3).

С увеличением постоянного потенциала подложки количество макрочастиц существенно уменьшается, их форма в верхней части становится конусообразной вследствие распыления ионами титана и азота.

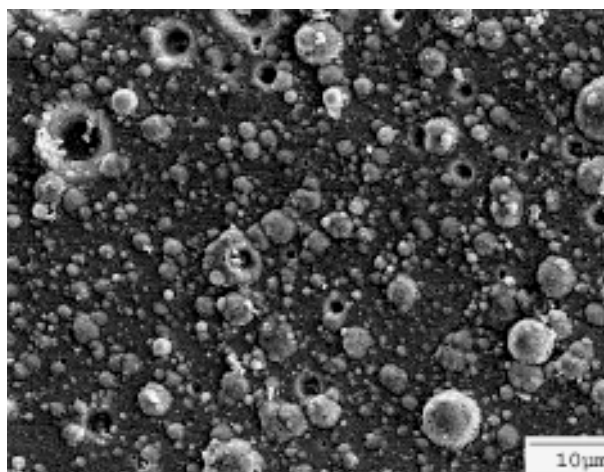


Рис. 2. Поверхность покрытий TiN, осажденных при “плавающем” потенциале 5 В и импульсном с амплитудой 2 кВ и частотой следования 7 кГц.

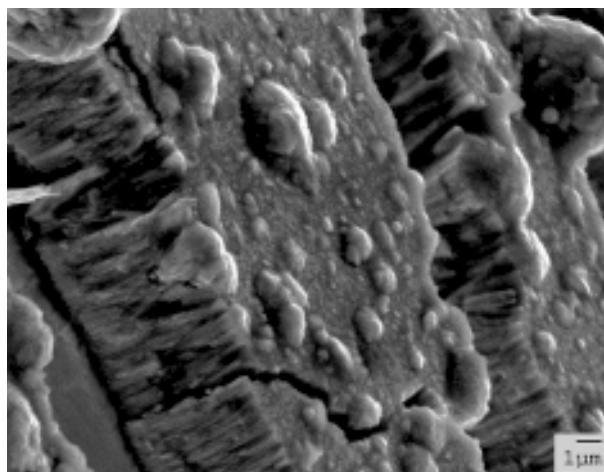


Рис. 3. Фрактограмма излома покрытий TiN, осажденных при “плавающем” потенциале 5 В с имплантацией ионов 2 кВ, 7 кГц.

Капли внутри покрытий, осажденных как с ионной имплантацией, так и без нее, имеют вытянутую по нормали к подложке, часто цилиндрическую, форму, по-видимому, вследствие больших сжимающих напряжений. Часто в нижней части капли имеется небольшая полость различной величины (пора), иногда она отсутствует (рис. 4, 5).

При осаждении покрытий с имплантацией и при тех же остальных условиях (давление азота 0,665, потенциал – 230 В) капли в покрытиях практически отсутствуют. Структура покрытий столбчатая (рис. 5).

Получение сверхтвердых TiN покрытий при относительно низких температурах ( $100 \div 200$  °С) дает возможность их нанесения на изделия из материалов, не допускающих высокой температуры нагрева (конструкцион-

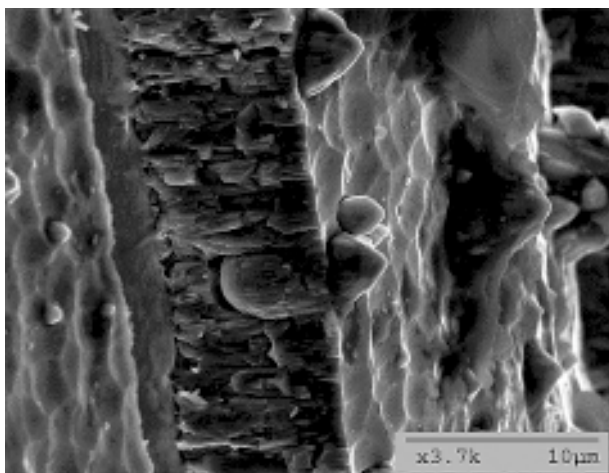


Рис. 4. Фрактограмма излома покрытия TiN. Потенциал подложки – 230 В, без имплантации, давление азота 0,665 Па.

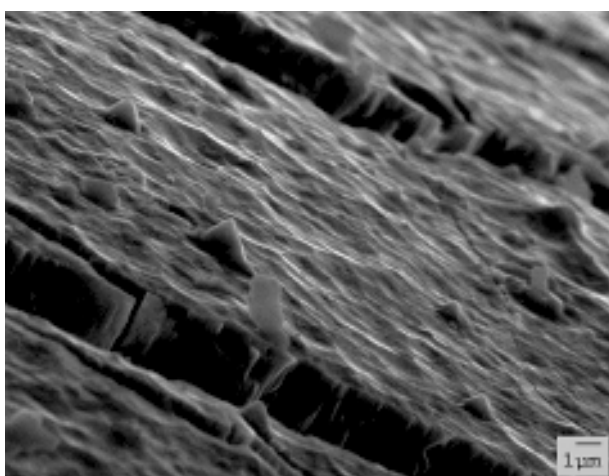


Рис. 5. Фрактограмма излома покрытия TiN. Потенциал подложки - 230 В, имплантация ионов 2 кВ, 7 кГц, давление азота 0,665 Па.

ные стали, алюминиевые, магниевые и медные сплавы и т.п.). При этом имеется ввиду, что покрытия TiN, осажденные без имплантации, при температурах подложки ниже 300 °С (т.е. при низких потенциалах на подложке) растрескиваются и осыпаются.

Также появляется возможность существенного сокращения времени и повышения надежности техпроцесса осаждения этих покрытий на массивные изделия из быстрорежущих сталей (крупномодульные червячные фрезы, штампы, долбяки и пр.), длительный нагрев которых ионной бомбардировкой до температуры 500 °С приводит округлению (а часто к отпуску) режущих кромок и ухудшению чистоты поверхности из-за ее распыления и осаждения макрочастиц, количество и размеры которых при высоком вакууме увеличены. При осаждении покрытий с ион-

ной имплантацией обработка поверхности таких изделий сводится к очистке их поверхности ионами титана и нагреву до 100 ÷ 150 °С, что происходит за относительно короткое время.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены вакуумно-дуговые покрытия TiN, осаждаемые в условиях ионной имплантации в процессе их нанесения, обладающие сверхвысокой твердостью 40 ÷ 53 ГПа и увеличенным сопротивлением пластическому деформированию.

Температура подложки зависит, главным образом, от уровня постоянного отрицательного потенциала подложки и составляет 105 ÷ 45 °С при “плавающем” потенциале и потенциале 20 В, а с его увеличением может возрастать до 270 ÷ 320 °С при 200 ÷ 230 В. Это дает возможность нанесения покрытий TiN на изделия из материалов, не допускающих высокой температуры нагрева (конструкционные стали, алюминиевые, медные сплавы и т.п.).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую благодарность к.ф.-м.н. А.П. Крышталю за съемки на растровом электронном микроскопе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Pelletier J., Anders A. Plasma-based ion implantation and deposition: A review of physics, technology and applications//IEEE Transactions on Plasma Science. – 2005. – Vol. 33, No 6. – P. 1944-1959.
2. Perry A.J., Treglio J.R., Tian A.F. Low-temperature deposition of titanium nitride//Surface and Coatings Technology. – 1995. – Vol. 76-77. – P. 815-820.
3. Bilek M.M.M., McKenzie D.R., Moeller W. Use of low energy and high frequency PVD during thin film deposition to achieve relief of intrinsic stress and microstructural changes//Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 186. – P. 21-28.
4. Горбань В.Ф., Мамека Н.А., Печковский Э.П., Фирстов С.А. Идентификация структурного состояния материалов методом автоматического индентирования//Сб. докл. Харьковской нанотехнологической ассамблеи. (Харьков). – 2006. – Т. 1. – С. 52-55.

5. Mayrhofer P.H., Mitterer C., Musil J. Structure-property relationships in single- and dual-phase nanocrystalline hard coatings//Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 174-175. – P. 725-731.
6. Шулаев В.М., Андреев А.А., Руденко В.П. Модернизация вакуумно-дуговых установок для синтеза покрытий и азотирования методом ионной имплантации и осаждения//Физическая инженерия поверхности. – 2006. – Т. 4, № 3-4. – С.

**ОСАДЖЕННЯ НАДТВЕРДИХ  
ВАКУУМНО-ДУГОВИХ TiN ПОКРИТТІВ**

**В.М. Шулаєв, А.О. Андрєєв,  
В.Ф. Горбань, В.О. Столбовий**

Отримані вакуумно-дугові TiN покриття, які осаджуються в умовах імплантації металевих і газових іонів, що мають надвисоку твердість  $40 \div 53$  ГПа. Синтез покриттів здійснювався при температурах підкладки від 105 до 320 °С, що розширює коло оброблюваних матеріалів, включаючи нанесення покриттів на вироби з конструкційних сталей, алюмінієвих і мідних сплавів.

**DEPOSITION OF SUPERHARD  
VACUUM-ARC TiN COATINGS**

**V.M. Shulayev, A.A. Andreev,  
V.F. Gorban, V.A. Stolbovoy**

Vacuum-arc TiN coatings, deposited under metal and gas ion implantation and possessing superhigh hardness of  $40 \div 53$  GPa were obtained. The synthesis of the coatings was carried out under the substrate temperatures from 105 to 320 °C, which enlarges the circle of treated materials including coatings plating on structural steel items and items of aluminium and copper alloys.