

СОПОСТАВЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ TiN ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДАЕМЫХ ПРИ ПОДАЧЕ НА ПОДЛОЖКУ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ИМПУЛЬСОВ

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

Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт"

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

Украина

Поступила в редакцию 24.05.2007

Изучено два типа наноструктурных покрытий TiN: полученных по традиционной технологии и с приложением к подложке высоковольтных импульсов. Проведено сопоставление данных для обоих типов наноструктурных покрытий по цветовым характеристикам, рентгеноструктурным исследованиям, фрактограммам изломов и на предмет наличия частиц капельной фазы, а также по измерению твердости наноиндентированием. Обнаружено формирование сверхтвердых наноструктурных TiN покрытий, не содержащих в объеме частиц капельной фазы, при наложении на подложку дополнительных высоковольтных импульсов.

ВВЕДЕНИЕ

Вакуумно-дуговые покрытия на основе нитридов титана обладают высокими физико-механическими характеристиками и процессы их осаждения постоянно совершенствуются. Для оценки их сопротивления износу используются характеристики, полученные при наноиндентировании.

Одной из основных характеристик материала при наноиндентировании является отношение его твердости H к модулю упругости (модулю Юнга) E – H/E . Известно [1, 2], что величина H/E характеризует способность материала к изменению его размеров и формы в процессе деформации и может служить качественной сравнительной характеристикой сопротивления материалов деформированию при механическом нагружении, т.е. отражает его структурное состояние. Величина H/E также используется для характеристики способности материала к износу при трении. Показано [3], что по этой характеристике все материалы могут быть разделены на три группы, различающиеся структурным состоянием. Первая группа – это крупнокристаллические ($H/E < 0,04$). К этой группе относятся в основном металлы и сплавы. Вторая – мелкокристаллические и наноматериалы ($H/E \sim 0,05 - 0,09$). Это – материалы, подвергнутые высоким степеням деформации, керамики, покрытия. Вакуумно-дуговые покрытия на основе соединений переходных металлов можно отнести к этой

группе. Третья группа – материалы в аморфном и аморфнонанокристаллическом состояниях ($H/E > 0,1$).

Качественной сравнительной характеристикой сопротивления пластической деформации также является соотношение H^3/E^{*2} [4, 5]. Обычно это соотношение составляет $0,15 \div 1,52$ ГПа. Для увеличения сопротивления деформации нужно при высокой твердости стремиться к минимально возможному модулю Юнга, что, в частности, имеет место при размерах зерен менее 10 нм. Например, за счет уменьшения размеров зерен в покрытиях стехиометрического нитрида титана их твердость была увеличена от 33 до 56 ГПа, в то время как приведенный модуль Юнга изменился от 402 до 480 ГПа и, таким образом, отношение H^3/E^{*2} увеличилось от 0,222 до 0,806 [4].

Одним из путей управления структуро- и фазообразованием, внутренними напряжениями и возможным уменьшения модуля упругости в материале покрытия является плазменный метод с ионной имплантацией в процессе их осаждения (plasma-based ion implantation with deposition {PBIIID}) [6]. Например, в работе [7], покрытия TiN осаждали вакуумно-дуговым методом, используя модификацию криволинейного плазменного сепаратора конструкции И.И. Аксенова [8]. В процессе осаждения на подложку подавали импульсы напряжения $2 \div 20$ кВ длительностью 20 мксек и частотой 100, 500 и 1200 Гц. С

увеличением частоты и амплитуды импульсов внутренние напряжения в покрытиях существенно снижались. Однако сведения об улучшении других физико-механических характеристик покрытий (модуль Юнга, твердость) не приведены как в этой работе, так и в других публикациях на эту тему [6, 7, 9]. Таким образом, применение метода РВИД с использованием криволинейного плазменного сепаратора пока не продемонстрировало улучшения физико-механических характеристик в наноструктурных TiN покрытиях.

При использовании плазменного сепаратора имеет место давно известный существенный недостаток по отношению к технологии вакуумно-дугового осаждения из прямого плазменного потока. Плотность плазмы в первом случае у поверхности подложки меньше, и, следовательно, существенно ниже скорость осаждения, чем при прямом (несепарированном) потоке газо-металлической плазмы. Поэтому представляет интерес вернуться к традиционной технологии [10] и применить к ней метод ионной имплантации в процессе осаждения. Целью данной работы явилось получение и сопоставительное исследование характеристик наноструктурных TiN покрытий, осажденных из прямого потока газо-металлической плазмы с подачей и без подачи на подложку высоковольтных импульсов, которые инициируют ионную имплантацию в процессе осаждения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Было получено два типа наноструктурных TiN покрытий. Покрытия первого типа были нанесены с использованием серийной вакуумно-дуговой установки "Булаг-6". Испаряемый материал – титановый сплав ВТ1-0. Ток дуги составлял 85 А, давление азота в камере – 0,4 Па, расстояние от испарителя до подложки – 250 мм, подложки из нержавеющей стали 12Х18Н10Т и стали 20 диаметром 19 мм и толщиной 5 мм.

Покрытия второго типа осаждались по такой же технологии с одним лишь отличием. В процессе осаждения на подложку подавали отрицательные импульсы напряжения с амплитудой $2 \div 10$ кВ, длительностью $10 \div 60$ мксек и частотой $0,5 \div 25$ кГц при постоянном отрицательном напряжении $200 \div$

400 В. В обоих случаях толщина покрытий составляла 3,5 и 7 мкм.

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.

Наноиндентирование проводили с помощью наноиндентора «Микрон-Гамма» с пирамидой Берковича при нагрузке в пределах 40 г с автоматически выполняемыми нагружением и разгрузением на протяжении 30 сек, а также записью диаграмм нагружения 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 ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оба типа образцов визуально обнаруживали золотистую окраску, характерную для стехиометрического нитрида титана. Этим обстоятельством при осаждении из прямого плазменного потока при подаче на подложку высоковольтных импульсов TiN покрытия отличались от технологии с применением плазменного сепаратора. Образцы в последнем случае имели ярко выраженную фиолетовую окраску [11]. Таким образом, при осаждении из прямого плазменного потока приложение на подложку высоковольтных импульсов не приводит к изменению цветовых характеристик покрытий.

Рентгеноструктурные исследования фазового состава обоих типов образцов показали наличие только одной фазы нитрида титана с ГЦК решеткой. У обоих типов образцов имело место увеличение периода кристаллической решетки и значительное уширение дифракционных линий (в 7 – 9 раз шире, чем для массивного TiN). Анализ интенсивности дифракционных линий указывает на наличие аксиальной текстуры $\{111\}$. Оценка размеров кристаллитов из ширины рентгеновских линий дает средние значения 15 – 30 нм.

Фрактограмма изломов и характер распределения частиц капельной фазы на поверхности покрытий приведены на рис. 1: а) – покрытия первого типа; б) – покрытия второго типа.

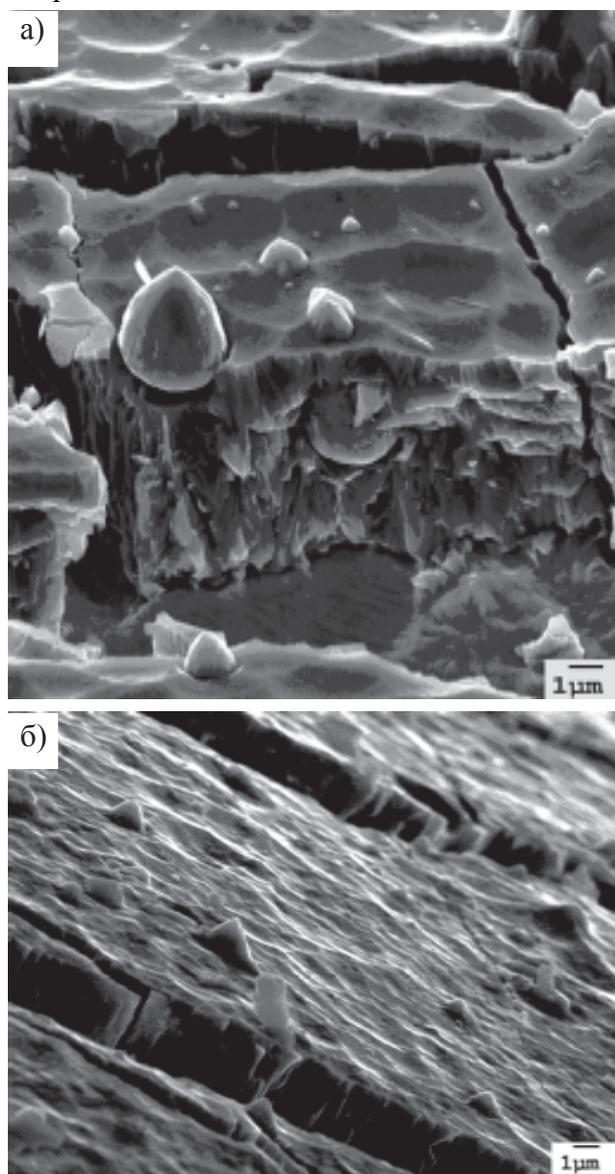


Рис. 1. Поверхность наноструктурных TiN покрытий, осажденных при постоянном отрицательном потенциале 230 В: а) – первая группа (без приложения высоковольтных импульсов), б) – вторая группа (с приложением высоковольтных импульсов).

Поверхность осаждения покрытий обоих типов ячеистая с размерами ячеек $0,5 \div 3$ мкм. Как на поверхности, так и в объеме покрытия имеют место включения округлых частиц капельной фазы в покрытиях первого типа. При приложении высоковольтного импульсного напряжения морфология частиц капельной фазы резко меняется. Они на поверхности имеют конусообразную форму (рис. 1б), а в

объеме покрытия второго типа какие-либо частицы капельной фазы выявить не удалось (рис. 2). Это указывает на возможность “дожигания” конусообразных капель на фронте осаждения покрытий второго типа при наложении высоковольтных импульсов напряжения, т.е. объемная однородность покрытий радикально изменяется в сторону улучшения. Они становятся гомогенными по фазовому составу. Об этом свидетельствуют и данные по измерению твердости наноиндентированием.

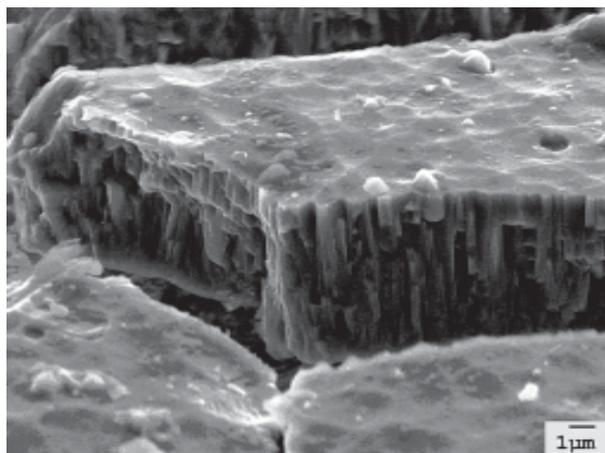


Рис. 2. Фрактограмма бескапельных покрытий TiN.

TiN покрытия первого типа показали нанотвердость $25 \div 27$ 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 второго типа имели твердость $41 \div 53$ ГПа при модуле упругости $410 \div 440$ ГПа. Соответственно, соотношение H/E^* достигало $0,100 \div 0,129$; а $H^3/E^{*2} - 0,430 \div 0,885$. Из сопоставления этих значений следует, что имеет место два фактора, приводящих к увеличению роста твердости. Во-первых, резко улучшается гомогенность объемной структуры TiN покрытий по фазовому составу. Во-вторых, рост твердости может быть связан с измельчением зеренной структуры (правило Холла-Петча) в процессе дополнительной ионной бомбардировки при приложении высоковольтных импульсов к подложке.

Из данных, полученных по цветовым характеристикам, рентгеноструктурным исследованиям, исследования морфологии и наличия частиц капельной фазы, а также наноиндентирования имеет место формирование сверхтвердых наноструктурных TiN покры-

тий, не содержащих в объеме частиц капельной фазы, при наложении на подложку дополнительных высоковольтных импульсов.

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

Работа выполнена по проекту №94/07-Н “Исследование ионно-плазменной нанотехнологии на основе вакуумно-дугового разряда для получения износостойких, высоко- и сверхвысокопрочных, а также пористых наноструктурных покрытий, изучение их физико-механических свойств”.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мильман Ю.В. Новые методики микромеханических испытаний материалов методом локального нагружения жестким индентором// Сучасне матеріалознавство ХХІ сторіччя. К.: “Наукова думка”, 1998.– 637 с.
2. Yang-Tse Cheng and Che-Min Cheng. Relationships between hardness, elastic modulus and the work of indentation//Applied Physics Letters. 1998. – Vol. 73, № 5. – P. 614-618.
3. Горбань В.Ф., Мамека Н.А., Печковський Э.П., Фирстов С.А. Идентификация структурного состояния материалов методом автоматического индентирования//Сб. докл. Харьковской нанотехнологической ассамблеи. Харьков, 2006. – Т. 1.– С. 52-55.
4. 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.
5. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings//Surface and Coatings Technology. – 2000. – Vol. 125. – P. 322-330.
6. Musil J., Anders A. Plasma-based ion implantation and deposition: A review of physics, technology and applications//IEEE Transactions on Plasma Science. – 2005.– Vol. 33, № 6. – P. 1944-1959.
7. Lim S.H.N., McCulloch D.C., Bilek M.M.M., McKenzie D.R. Minimisation of intrinsic stress in titanium nitride using a cathodic arc with plasma immersion ion implantation//Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 174-175. – P. 76-80.
8. Аксенов И.И. Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы. Харьков. – НИЦ ХФТИ, 2005. – 212 с.
9. Bilek M.M.M., McKensie D.R., Moeller W. Use of low energy and high frequency PBI during thin film deposition to achieve of intrinsic stress and microstructural changes//Surface and Coatings Technology. – 2004. – Vol. 186. – P. 21-28.
10. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. Харьков. – НИЦ ХФТИ, 2005. – 236 с.
11. Lim S.H.N., McCulloch D.G., Russo S., Bilek M.M.M., McKenzie D.R. Characterisation of titanium nitride thin films prepared using PVD and a plasma immersion ion implantation system //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2002. – Vol. 190. – P. 723-727.

ЗІСТАВЛЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ВАКУУМНО-ДУГОВИХ НАНОСТРУКТУРНИХ TiN ПОКРИТТІВ, ЯКІ ОСАДЖУВАЛИСЬ ПРИ ПОДАЧІ НА ПІДКЛАДКУ ВИСОКОВОЛЬТНИХ ІМПУЛЬСІВ

В.М. Шулаєв, А.О. Андрєєв,
В.Ф. Горбань, В.О. Столбовой

Досліджено два типи наноструктурних TiN покриттів: отриманих за традиційною технологією та з прикладанням на підкладку високовольтних імпульсів. Проведено зіставлення даних для обох типів наноструктурних покриттів за кольоровими характеристиками, рентгеноструктурними дослідженнями, фрактографіями зломів та на предмет присутності частинок крапельної фази, а також за вимірюванням твердості наноіндентуванням. Виявлено формування надтвердих наноструктурних TiN покриттів, які не містять в об’ємі частинок крапельної фази при накладанні на підкладку додаткових високовольтних імпульсів.

COMPARISON OF CHARACTERISTICS OF VACUUM-ARC NANO-STRUCTURE TiN COATINGS DEPOSITED UNDER HV PULSE SUBSTRATE BIAS

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

Two types nano-structure TiN coatings obtained both by means of traditional technology and with substrate HV pulse bias have been investigated. It has been carried out the comparison both of nano-structure types data; color features, X-ray characteristics, fracture micrographs, concerning droplets presence, and nano-indentation as well. It has been found the formation of dropless superhard nano-structure TiN coatings while additional HV pulse substrate bias.