

PACS 61.05.cm, 61.46.Nk, 62.20.Qr.68.37.Nk, 81.15. – z

СТРУКТУРА И ФИЗИКО – МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НК – TiN ПОКРЫТИЙ ПОЛУЧЕННЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВИМ ОСАЖДЕНИЕМ И ОСАЖДЕНИЕМ С ВЧ РАЗРЯДОМ

**А.Д. Погребняк¹, А.М. Махмуд¹, И.Т. Караша¹, Г.В. Кирик²,
Р.Ю. Ткаченко¹, А.П. Шипиленко¹**

¹ Сумский государственный университет, 40007, Сумы, Украина
E-mail: alexp@i.ua

² Концерн «Укрросметал» Сумы, Украина

С помощью растрово-электронной микроскопии (РЭМ), рентгено-структурного анализа (РСА), адгезионной прочности, коэффициента трения и скорости износа материала, были изучены свойства покрытий нк – TiN. В зависимости от потенциала смещения, подаваемого на подложку и давления в камере, включения ВЧ разряда, показано, что совокупность различных параметров регистрируемых в процессе царапания, позволяет различать пороговые значения критической нагрузки, привязанные к различным типам когезионного и адгезионного разрушения покрытий при трибологических испытаниях. Были определены размеры нанозерен нк – TiN, стехиометрия покрытий, а также фазовый элементный составы и морфология поверхности покрытий.

Ключевые слова: нк – TiN, ПОКРЫТИЯ, РЭМ, АСМ, НАНОТВЕРДОСТЬ, МОДУЛЬ УПРУГОСТИ, АДГЕЗИОННЫЕ, ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ И ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ.

*(Получено 12.09.2011, в отредактированной форме – 06.12.2011,
опубликовано online 30.12.2011)*

1. ВВЕДЕНИЕ

Как известно, что одним из первых покрытий для защиты от износа для инструментальной стали использовать TiN полученный разными способами осаждения. Было показано, что нитрид титана имеет достаточно хорошие физико-механические свойства. Однако затем стали использовать нитриды других металлов CrN; ZrN; AlN; SiN и их комбинации, а также, чередование тонких слоев из меняющего состава нитридов. В последнее время было обнаружено, что с уменьшением размера зерна и формированием как минимум двух фаз отличающихся по размеру и ориентированных друг относительно друга, покрытия TiN обладают очень высокой твердостью свыше ≥ 40 ГПа и имеют хорошую стойкость к износу [1-5]. Было обнаружено то что с уменьшением размера зерна до 10 и менее нанометров, резко улучшаются физико-механические свойства, которые в свою очередь зависят от условий и методов осаждения этих покрытий. Поэтому стояла задача исследовать TiN в качестве эталона и затем меняя условия осаждения получить наноструктурные пленки с высокими физико-механическими свойствами.

Целью данной работы является проведение комплексного исследования структуры, фазового состава, морфологии поверхности и физико-механических характеристик и их сопоставление для нк-TiN покрытий,

полученных в условиях непрерывного осаждения и в условиях ионно-плазменного осаждения с ВЧ стимуляцией.

Отличительной особенностью поведения системы (с ВЧ стимуляцией) TiN /подложка из стали появление осциллирующих функций и h (где μ – коэффициент трения h -глубина вдавливания индентора) после достижения нагрузки $Lc_2 = 29N$. это связано с образованием локальных сколов покрытия и выдавливанием материала подложки, что приводит к уменьшению проникновения индентора, увеличению коэффициента трения и замедлению процесса дальнейшего истирания покрытия вплоть до полного или частичного удаления материала подложки со дна царапины. Для TiN /подложка (осажденного без ВЧ стимуляции) образование первых слоев Lc_2 наблюдается уже при $17 N$. Появление флуктуаций сигнала акустической эмиссии при малых нагрузках не связано с разрушением покрытия, а по-видимому, является следствием изменения формы, размера и количества пор (плотности по толщине покрытия) и в области перехода покрытие/подложка. В этом случае при вдавливании индентора в покрытие/подложка, осуществляется полностью упругий контакт в плоть до $23N$, величина упругого восстановления составляет почти 100 %, а истирание почти полностью отсутствует.

2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве подложек использовались полированные образцы в виде пятаков диаметром 20 мм и толщиной 3 мм. Материалом подложек была нержавеющая сталь 12X18H10T. Перед нанесением покрытий подложки очищались в вакуумной камере с помощью ионной бомбардировки. Покрытия из нитрида титана были получены в вакуумно-дуговой установке "Булат-3Т". Описание серийной установки приведено в [2]. При этом использовались два режима нанесения покрытий: режим непрерывного осаждения и режим осаждения покрытий с ВЧ стимуляцией. В этом режиме подложка погружается в плазму [2] и на нее подается отрицательный импульсный потенциал. Ускорение ионов происходит в динамическом самоорганизующемся приграничном слое, который формируется вблизи поверхности мишени под импульсным отрицательным потенциалом. Осаждение покрытий проводилось в условиях подачи на подложку одновременно постоянного потенциала в 230 В и отрицательных импульсов амплитудой 2 кВ с частотой следования импульсов 7 кГц длительностью 10 мкс. Ток дуги был равен 90 А. Давление азота при осаждении составляло 10^{-2} Па. Расстояние от испарителя до подложки составляло 250 мм. Подложки прогревались до температуры 360 °С. При непрерывном осаждении покрытий постоянный потенциал, ток дуги, давление азота в камере, расстояние от испарителя до подложки и температура подложек были такими же, как и упомянутые выше.

Толщина покрытий, состояние границы между основой и покрытием определялись с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-106 по фрактограммам излома при ускоряющем напряжении 20 кВ. Кроме того с помощью растровой электронной микроскопии изучалась морфология поверхности образцов.

Рентгеноструктурные исследования образцов проводились с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-2 в CuK_α излучении.

Исследование механических характеристик слоев покрытия проведено методом наноиндентирования на приборе «Наноиндентора G200» (MES System, USA) с использованием трехгранной пирамидки Берковича, с радиусом затупления при вершине около 20 нм. Точность измерения глубины отпечатка составляла $\pm 0,04$ нм. При этом отпечатки наносились на расстоянии 15 мкм друг от друга, а измерения твердости проводили до глубины 200 нм, для уменьшения влияния подложки на измеренные значения твердости.

Для определения адгезионной / когезионной прочности, стойкости к царапанью, а также для исследования механизма разрушения был использован «скретч-тестер» REVESTEST (CSM инструмента) схема которого приведена на рисунке [6]. На поверхность покрытия алмазным сферическим индентором типа «Роквэллс» с радиусом закругления 200 мкм были нанесены царапины при непрерывно нарастающей нагрузке. Одновременно регистрировались мощность акустической эмиссии, коэффициент трения и глубина проникновения индентора, а также величина нормальной нагрузки.

Полученные покрытия и образцы без покрытий испытывались на износостойкость на машине трения СМЦ-1 по схеме "плоскость цилиндр" с использованием технического вазелина. В течение всего испытания образец не снимался с машины трения. Ширину канавки и ее длину в зоне износа проводили с помощью микроскопа Бринелля МПБ-2, который обеспечивает точность измерений $\pm 0,025$ мм.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде всего, следует отметить, что все покрытия, независимо от режимов получения, имели золотисто-желтый цвет, который характерен для стехиометрического нитрида титана.

Методика проведения триботехнических испытаний методом объемного износа позволяет получить кривые зависимости размера площадки износа, объемного износа и износостойкости от времени, количества оборотов контртела и длины пройденного пути. На рис. 1

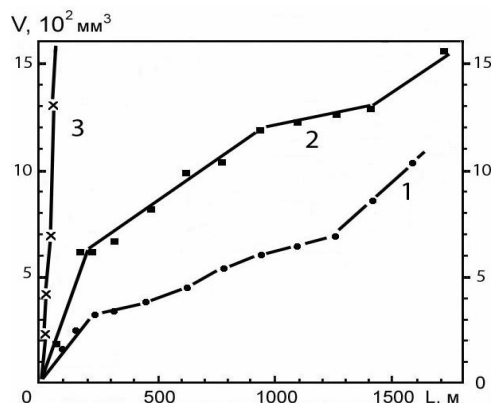


Рис. 1. – Зависимости изменения объемного износа V от длины пройденного контртелом пути L для образцов без покрытия (кривая 3) и с покрытиями из TiN, полученными в режиме непрерывного осаждения (кривая 2) и в режиме с ВЧ – стимуляцией (кривая 1)

приведены зависимости изменения объема материала, унесенного контртелом в процессе испытания, от длины пути, пройденного контртелом. Проведенные испытания на износостойкость дали следующие результаты. Нанесение покрытий существенно снизило объемный износ образцов. Унос материала подложки имел катастрофический [8] характер (кривая 3), тогда как покрытия этой стадии не достигали до самого конца испытаний. При базовых испытаниях на 10000 оборотов ни одно из покрытий не протерлось и не обнажило подложку. Унос материала покрытий, осажденных в режиме ионно-плазменного осаждения с ВЧ стимуляцией, в 1,5 ... 2 раза меньше, чем покрытий, полученных при непрерывном осаждении.

Тесты на измерение трения скольжения покрытий также показали преимущества покрытий, полученных в режиме ВЧ стимуляции. Так, коэффициент трения скольжения покрытия второго типа меньше соответствующего коэффициента обычного покрытия на $10 \div 11 \%$, соответственно при скольжении по пластмассе и полированному алюминию. Рентгеноструктурные исследования фазового состава покрытий, полученных при двух режимах, показали наличие только одной фазы нитрида титана с ГЦК решеткой типа NaCl, TiFm3m [9]. На всех рентгенограммах присутствуют дифракционные пики (111), (200), (220) и (222). Величина интенсивностей пиков свидетельствует о том, что это однофазный поликристаллический нитрид титана. У обоих типов образцов имело место увеличение параметра кристаллической решетки a (до $0,42603 \pm 0,0141$ нм для режима непрерывного осаждения и $0,42599 \pm 0,0173$ нм для режима с ВЧ стимуляцией) по сравнению с массивным нитридом титана, у которого $a = 0,4244$ нм [9]. Анализ интенсивностей дифракционных максимумов указывает на наличие аксиальной текстуры [111] для обоих режимов. Оценка размеров кристаллитов показала, что покрытия, полученные в режиме с ВЧ стимуляцией, имеют меньший размер зерен. Средние значения размеров кристаллитов составляют (9 ± 10) нм, тогда как при непрерывном осаждении покрытия имеют размер кристаллитов $(10,5 \div 12)$ нм. Морфология поверхности покрытий имеет одинаковый вид: на поверхности покрытий присутствуют как капельные фракции, так и поры. Вид структуры поверхности показан на рис. 2 - 3. Однако покрытия, полученные при различных режимах, все же имеют различные количественные характеристики поверхности (таблица 1). Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что при импульсном режиме осаждения средние значения диаметра капель, среднего размера пор и их концентрации меньше, чем при непрерывном осаждении. Именно этим фактом можно объяснить различие коэффициентов трения покрытий. Методом растровой электронной микроскопии изучены также изломы покрытий. Анализ изломов показал, что полученные покрытия имеют хорошую адгезию к подложке. Было установлено, что независимо от режимов осаждения в покрытиях имеются поры. Эти поры бывают двух типов: открытые поры, расположенные на поверхности покрытий, и замкнутые поры, распределенные внутри покрытий. Сквозных пор, доходящих до подложки, не обнаружено. Следует отметить, что в открытых поверхностных порах часто наблюдается направленный рост частиц покрытия. Сказанное хорошо иллюстрируют микрофотографии, приведенные на Рис. 2 - 3.

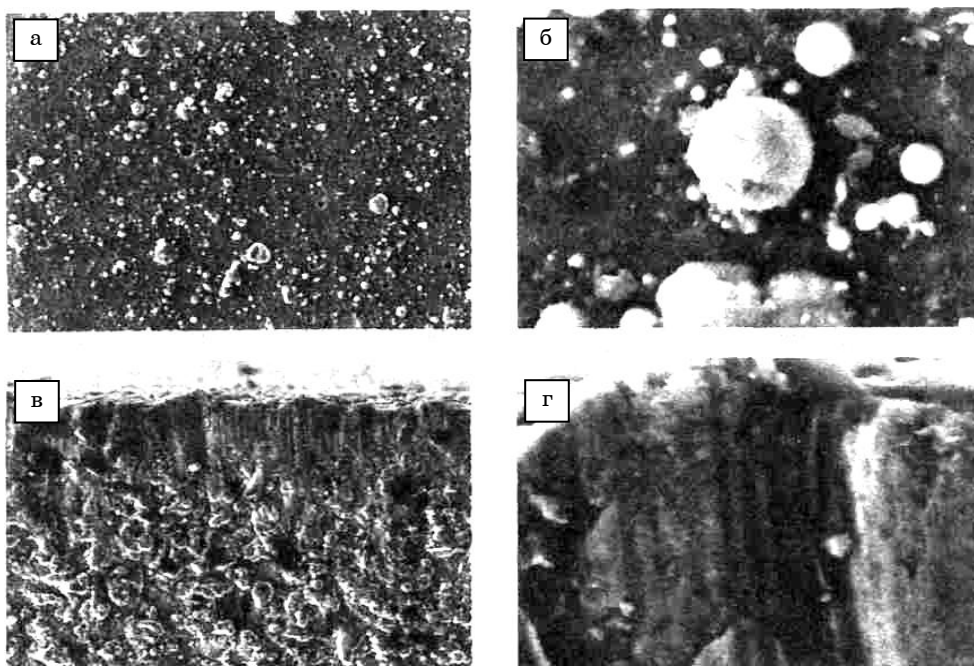


Рис. 2. – Микрофотографии поверхности и излома TiN – покрытия, полученного при непрерывном осаждении

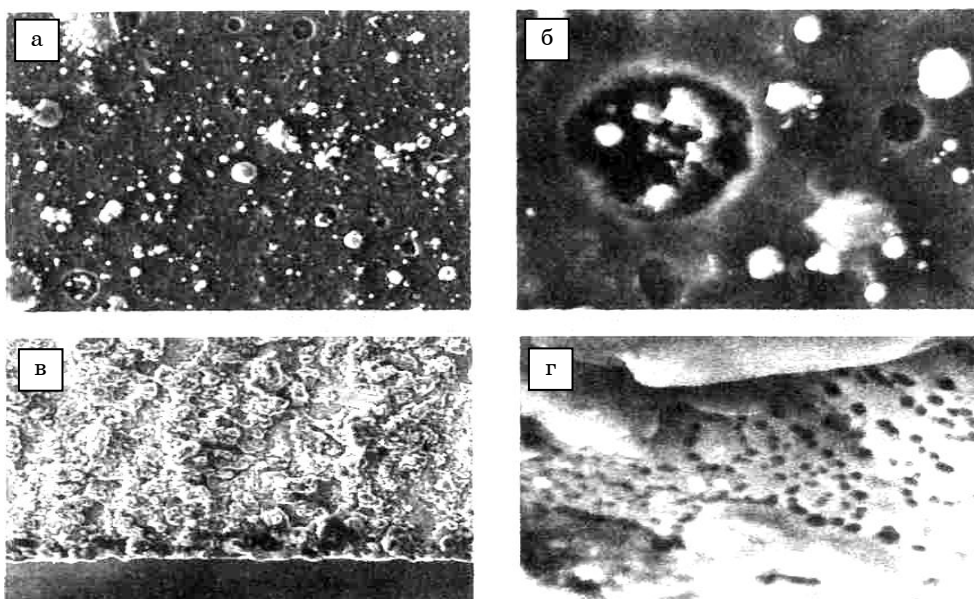


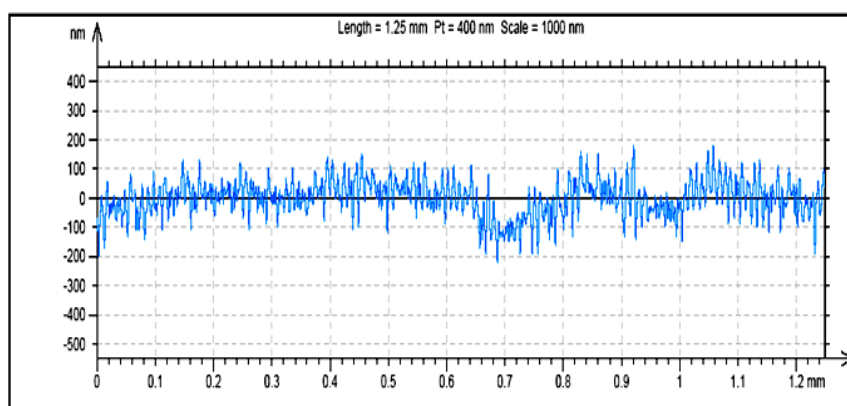
Рис. 3. – Микрофотографии поверхности (а, б) и излома (в, г) TiN – покрытия, полученного в режиме ионно-плазменной имплантации

Таблица 1 – Значения экспериментальных параметров для покрытий из нитрида титана

Параметр	Покрытие, полученное при вакуумно-дуговом осаждении	Покрытие, полученное с ВЧ стимуляцией
Параметр кристаллической решетки, E	$4.2603 \pm 0,0141$	$4,2599 \pm 0,0173$
$\Delta a/a$, %	0,38	0,24
Размер областей когерентного рассеяния, нм	$10,5 \pm 12$	9 ± 10

Таким образом, при указанных режимах осаждения получены нанокристаллические нитрид-титановые покрытия с структурой. Режим осаждения с ВЧ стимуляцией обеспечивает более мелкокристаллическую структуру, средний размер нанокристаллитов около $(9 \div 10)$ нм, что по-видимому, и обеспечивает более высокие физико-механические характеристики.

На рис. 4 представлена профилограмма исходного образца стали 12X18H10T после полировки и перед нанесением нк – TiN. Как видно из рисунка имеются неоднородности с максимальным значением по оси $x \approx 150$ нм. То есть, можно сказать что поверхность образцов стали достаточно хорошего качества. После осаждения пленки нк – TiN шероховатость заметно уменьшилась при этом максимальное значение шероховатостей около 20 нм, можно сказать что вся поверхность состоит из зерен (капель) размером в плоскости (150×200) нм и высотой около (15×20) нм. смотрите рис. 5 а, б.

**Рис. 4** – Профилограмма исходной поверхности образцов стали 12X18H10T

На рис. 6 представлены зависимости нанотвердости от глубины вдавливания индентора для разных покрытий нанесенных на образцы из стали. Можно видеть то что, значения твердости для различных условий осаждения в пленках нк – TiN различаются: для осаждения в ВЧ разряде (верхняя кривая) максимальное значение нанотвердости около 32 ГПа, в

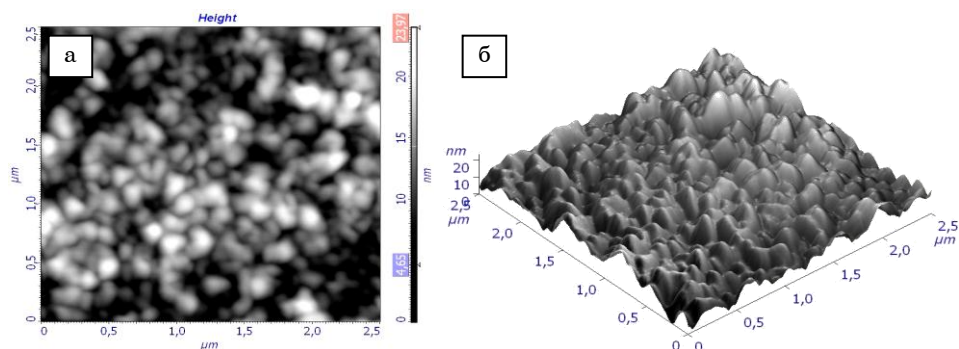


Рис. 5 – Морфология поверхности покрытия TiN, полученного вакуумно-дуговым методом: а – двумерное изображение полученное с помощью AFM, б – трехмерное изображение поверхности покрытия нк – TiN, полученное с помощью AFM

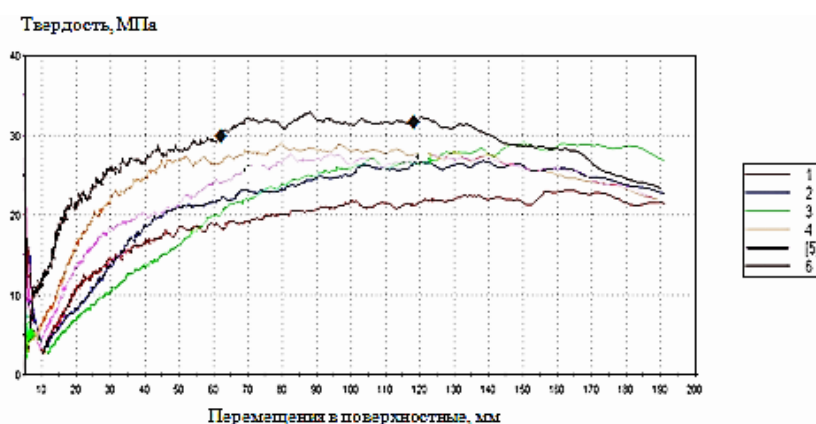


Рис. 6 – Зависимость твердости покрытий TiN, нанесенных на стальную подложку от глубины вдавливания индуктора

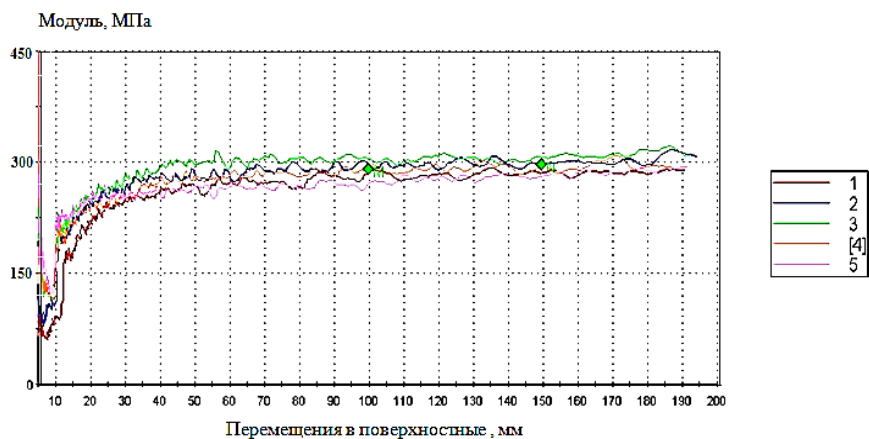


Рис. 7 – Зависимость Модуля упругости покрытий TiN, нанесенных на стальную подложку в зависимости от глубины вдавливания индуктора.

то же время пленки полученные вакуумно-дуговым осаждением без ВЧ стимуляции имеют максимальное 26 ГПа, (минимальное значение в этом случае составляет 22 ГПа) при глубине вдавливания и измерения для всех покрытий 120 нм. Точками на зависимости показаны места измерения.

На следующем рисунке 7 приведены зависимости модуля упругости от глубины образцов с покрытиями из nc-TiN.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом получены и исследованы nc-TiN покрытия которые имеют твердость до 32,6 ГПа, модуль упругости ≈ 300 ГПа, не очень высокую шероховатость (12,8 ÷ 4,2) нм, обладают достаточно высокой адгезией, с размером нанозерен (ОКР) 9 и 10,3 нм, в зависимости от режима осаждения. При осаждении с помощью вакуумно-дугового осаждения с помощью ВЧ стимуляцией пленки nc-TiN имеют более мелкий размер зерна, по сравнению с обычным режимом осаждения.

STRUCTURE AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF nc-TiN COATINGS OBTAINED BY VACUUM-ARC DEPOSITION AND DEPOSITION OF HF DISCHARGE

*A.D. Pogrebnyak¹, A.M. Mahmud¹, I.T. Karasha¹, G.V. Kirik²,
R.Y. Tkachenko¹, A.P. Syplenko¹*

¹ Sumy State University, 40007, Sumy, Ukraine
E-mail: alexp@i.ua

² Concern «Ukrrosmetal» Sumy, Ukraine

Using scanning electron microscopy (SEM), rengen-structural analysis (RSA), adhesion strength, friction coefficient and wear rate of the material and studied the properties of the coatings nc – TiN. Depending on the bias potential applied to the substrate and the chamber pressure, the inclusion of HF discharge, it is shown that the combination of different parameters recorded during scratching, allows us to distinguish the threshold of critical loads that are linked to different types of cohesive and adhesive fracture coatings in tribological tests. Sizes were determined nanograins nc – TiN stoichiometry of coatings, as well as the phase of elemental composition and morphology of the surface flooring.

Keywords: nc – TiN, COATINGS, SEM, RSA, NANOHARDNESS, ELASTIC MODULUS, ADHESION, TRIBOLOGICAL AND DEFORMATION CHARACTERISTICS.

СТРУКТУРА І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ nc-TiN ПОКРИТТІВ ОТРИМАНИХ ВАКУУМНО-ДУГОВИМ ОСАДЖЕННЯМ ТА ОСАДЖЕННЯ З ВЧ РОЗРЯДОМ

*А.Д. Погребняк¹, А.М. Махмуд¹, І.Т. Караша¹, Г.В. Кірік², Р.Ю. Ткаченко¹,
А.П. Шипиленко¹*

¹ Сумський державний університет, 40007, Суми, Україна
E-mail: alexp@i.ua

² Концерн «Укрросметал» Суми, Україна

За допомогою растрово-електронної мікроскопії (РЕМ), рентген-структурного аналізу (РСА), адгезійної міцності, коефіцієнта тертя і швидкості зносу матеріалу і були вивчені властивості покриттів нк – TiN. У залежності від потенціалу зміщення, що подається на підкладку і тиску в камері, включення ВЧ розряду, показано, що сукупність різних параметрів реєструються в процесі дряпання, дозволяє розрізняти порогові значення критичного навантаження, прив'язані до різних типів когезійного та адгезійного руйнування покриттів при трибологічних випробуваннях. Були визначені розміри нанозерн нк – TiN стехіометрія покриттів, а також фазовий елементний склад і морфологія поверхні покриттів.

Ключові слова: нк – TiN, ПОКРИТТЯ, РЕМ, АСМ, НАНОТВЕРДІСТЬ, МОДУЛЬ ПРУЖНОСТІ, АДГЕЗІЙНІ, ТРИБОТЕХНІЧНІ ТА ДЕФОРМАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. В.В. Васильев, А.А. Лучанинов, Е.Н. Решетняк В.Е. Стрельницький, Г.Н. Толмачева, М.В. Решетняк, *ВАНТ. Серія: Фізика радіаційних пошкоджень і радіаційне матеріалознавство*, **2** 173 (2009). (V.V. Vasil'ev, A.A. Luchaninov, E.N. Reshetnyak, V.E. Strel'nitskij, G.N. Tolmatcheva, M.V. Reshetnyak, *PAST: Physics of Radiation Damages and Effects in Solids*, **2**, 173 (2009)).
2. А.Д. Погребняк, А.П. Шпак, Н.А. Азаренков, В.М. Береснев, *УФН* **179** №1, **35** (2009) (A.D. Pogrebnyak, A.P. Shpak, N.A. Azarenkov, V.M. Beresnev, *Phys.-Usp.* **52** No1, **29** (2009)).
3. А.Д. Погребняк, О.В. Соболев, В.М. Береснев П.В. Турбин, С.Н. Дуб, Г.В. Кирик, А.Е. Дмитренко, *Письма в ЖТФ*, **35** (19), **103** (2009). (A.D. Pogrebnyak, O.V. Sobol', V.M. Beresnev, P.V. Turbin, S.N. Dub, G.V. Kirik, A.E. Dmitrenko, *Tech. Phys. Lett.* **35**, **925** (2009)).
4. А.Д. Погребняк, А.А. Дробышевская, М.М. Даниленок, В.М. Береснев, Г.В. Кирик, П.В. Жуковский, Ю.Ж. Тулеушев *Изв. выш. уч. завед. Физика*, **12**, **61** (2010).
5. П.И. Игнатенко, Д.Н. Терпий, Н.А. Кляхина, *ЖТФ* **79**, **101** (2009) (P.I. Ignatenko, D.N. Terpiy, N.A. Klyakhina, *Tech. Phys.* **54**, **1027** (2009)).
6. J. Pelletier, A. Anders, *IEEE T. Plasma Sci.* **33**, **1944** (2005).