

## Влияние высоковольтного импульсного потенциала, подаваемого на подложку, на фазовый состав и структуру вакуумно-дуговых покрытий TiN

О.В. Соболев<sup>1,\*</sup>, Н.В. Пинчук<sup>1</sup>, А.А. Андреев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Национальный технический университет «Харьковский Политехнический Институт», ул. Фрунзе, 21, Харьков, Украина*

<sup>2</sup> *Национальный научный центр, Харьковский физико-технический институт, ул. Академическая, 1, Харьков, Украина*

(Получено 15.05.2015; опубликовано online 10.06.2015)

Проанализировано влияние подачи высоковольтного потенциала в импульсной форме разной длительности на формирование преимущественно ориентированных кристаллитов и напряженно-деформированное состояние TiN вакуумно-дуговых покрытий. Показано, что осаждение покрытий в условиях высоковольтного каскадообразующего воздействия приводит к росту кристаллитов с осью текстуры [110] и изменению напряженно-деформированного состояния: усилению деформации в группе кристаллитов с осью [110] и уменьшению деформации в группе кристаллитов с осью [111]. Полученные результаты объяснены увеличением подвижности атомов и процессами упорядочения в области каскадов смещений, образующихся под действием бомбардирующих высокоэнергетичных ионов, ускоренных в поле высоковольтного импульсного потенциала. Построена обобщенная зависимость типа текстуры от величины импульсного потенциала и влияния доли длительности импульса, подаваемого на подложку, от общего времени осаждения.

**Ключевые слова:** TiN, Покрытия, Импульсное воздействие, Потенциал смещения, Длительность, Радиационный фактор, Текстура, Деформация.

PACS numbers: 52.77.Dq, 81.07.Bc, 61.05.cp,  
61.82.Rx, 68.55.jm

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Одно из наиболее востребованных направлений развития нанотехнологий связано с созданием высокопрочных нанокompозитных покрытий, выяснением закономерностей их синтеза, исследованиями фазово-структурных состояний материала и его физико-механических свойств. Основанные на структурной инженерии такие исследования открывают новые возможности прогнозируемого формирования структуры и свойств покрытий в процессе осаждения [1].

Нитриды переходных металлов (титана, циркония, хрома) известны своими высокими механическими характеристиками – твердостью и прочностью. Поэтому покрытия, синтезированные на их основе, применяются для улучшения эксплуатационных характеристик режущих инструментов, узлов трения и деталей машин [2-7]. На структуру синтезированных покрытий можно влиять, используя различные технологические условия вакуумно-дугового осаждения. Активно развиваемый в настоящее время метод высоковольтной импульсной стимуляции (РВП-метод), позволил значительно расширить возможности по структурной инженерии покрытий, приводящей к повышению их физико-механических свойств [8].

Вследствие своей высокой технологичности наиболее используемым материалом с высокими механическими характеристиками является нитрид титана. Прогресс в повышении эксплуатационных характеристик данного типа материалов в основном касался разработки новых, более эффективных методов нанесения TiN покрытий, обеспечивающих высокую твердость и работоспособность изделий [9-11].

Целью данной работы было исследовать влияние длительности импульсного высоковольтного воздействия на формирование покрытий TiN с учетом радиационного фактора в процессе вакуумно-дугового осаждения, который существенно влияет на возможности структурной инженерии покрытий, в частности, существенно изменяет условия формирования преимущественной ориентации кристаллитов.

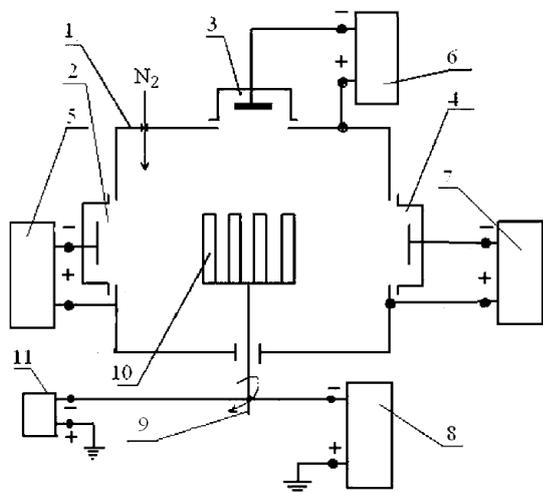
### 2. МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ

Образцы были получены при использовании модернизированной вакуумно-дуговой установки «Булат-6», которая была дополнительно оснащена генератором высоковольтных импульсов (рис. 1) [8].

Полированные подложки из нержавеющей стали 12X18H9T с размерами  $20 \times 20 \times 3$  мм и медную фольгу толщиной 0,2 мм предварительно промывали щелочным раствором в ультразвуковой ванне и затем в нефрасе С2-80/120. После откачки вакуумной камеры до давления  $1 \cdot 10^{-3}$  Па на подложку подавался постоянный отрицательный потенциал 1000 В. При токе дуги 100 А проводилась очистка и активация поверхностных атомов бомбардировкой ионами титана в течение 3...4 мин. Затем в камеру напускался азот, на подложки подавался постоянный отрицательный потенциал смещения величиной  $U_{nn} = -200$  В. Для исследования влияния высоковольтного импульсного воздействия на подложку в процессе осаждения наряду с постоянным потенциалом смещения подавались импульсы отрицательного потенциала ( $U_{ni}$ ) амплитудой  $-850$  В,  $-1200$  В,

\* sool@kpi.kharkov.ua

–2000 В, длительностью  $\tau = 4, 10$  или  $16$  мкс и частотой  $7$  кГц. Ток дугового разряда в испарителе ( $I_D$ ) составлял  $100 \dots 110$  А, давление азота  $P_N = 0,03 \dots 0,66$  Па.



**Рис. 1** – Схема модернизированной вакуумно-дуговой установки: 1 – корпус вакуумной камеры; 2, 3, 4 – вакуумно-дуговые испарители; 5, 6, 7 – источники питания испарителей; 8 – генератор постоянного отрицательного смещения на подложке; 9 – поворотное устройство; 10 – обрабатываемые изделия; 11 – генератор высоковольтных импульсов

Фазовый состав и структурное состояние исследовались методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М в излучении  $\text{Cu-K}\alpha$  с использованием во вторичном пучке графитового монохроматора. Съемка осуществлялась в поточечном режиме с шагом сканирования  $\Delta(2\theta) = 0,05 \div 0,2^\circ$  и продолжительностью накопления импульсов в каждой точке  $20 \div 40$  с. Анализ фазового состава проводился с использованием картотеки ASTM.

При анализе текстуры в работе проводился расчет полюсной плотности  $P_{hkl}$  в направлении нормали к поверхности образца методом Харриса. Для расчета  $P_{hkl}$  использовались соотношения:

$$P_{hkl} = \frac{w_{hkl}}{\sum w_{hkl}},$$

$$w_{hkl} = \frac{I_{hkl}^{обп} / I_{hkl}^{эм}}{\sum I_{hkl}^{обп} / I_{hkl}^{эм}},$$

где  $I_{hkl}^{обп}$ ,  $I_{hkl}^{эм}$  – экспериментально полученные интегральные интенсивности отражений ( $hkl$ ) для образца, который исследуется, и нетекстурированного эталона (JCPDS 35-0753);  $\sum I_{hkl}^{обп}$ ,  $\sum I_{hkl}^{эм}$  – суммарные относительные интенсивности всех отражений образца и эталона.

Напряженно-деформированное состояние изучалось методом многократных наклонных съемок (« $\alpha$ - $\sin^2\psi$ »-методом) [12].

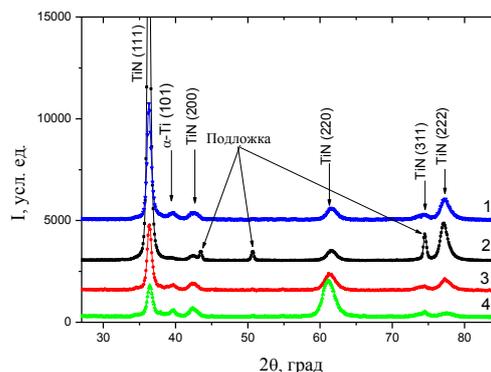
### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе использовались 3 длительности импульсного воздействия  $4$  мкс,  $10$  мкс и  $16$  мкс, что при

частоте подачи импульса  $7$  кГц составляет соответственно  $\Delta t = 3 \%$ ,  $8 \%$  и  $12 \%$  от общего времени воздействия ( $t$ ).

Основой для определения степени текстурированности покрытий при использовании для этого метода рентгеноструктурного анализа, является относительная интегральная интенсивность дифракционных пиков от плоскостей кристаллитов, составляющих материал.

Дифракционные спектры для наименьшего времени воздействия ( $\tau = 4$  мкс) высоковольтной импульсной стимуляции подвижности пленкообразующих атомов при разной величине  $U_{nu}$  приведены на рис. 2. Видно, что в этом случае спектры без импульсного воздействия и при наименьшей величине  $U_{nu} = -850$  В имеют похожий вид. Значительное отличие в спектрах наблюдается при большем  $U_{nu} = -1200$  В и  $-2000$  В (рис. 2, спектры 3 и 4). Основное отличие заключается в изменении соотношения интенсивности пиков от плоскостей (111) и (220), что свидетельствует об изменении преимущественной ориентации кристаллитов от текстуры с осью [111] перпендикулярная плоскости роста до текстуры с осью [110] при подаче больших  $U_{nu}$ .



**Рис. 2** – Участки рентгенодифракционных спектров покрытий нитрида титана, полученных при  $U_{nu} = -200$  В ( $\tau = 4$  мкс),  $U_{nu}$ : 1 – без ВЧ импульсов, 2 –  $-850$  В, 3 –  $-1200$  В, 4 –  $-2000$  В

На приведенных на рис. 3 зависимостях отношения интегральной интенсивности ( $I_{(hkl)}$ ) к суммарной интегральной интенсивности ( $I_{\Sigma}$ ) от величины импульсного потенциала видно, что  $I(111)$  (зависимость 1 на рис. 4а) для всего интервала  $U_{nu}$  превышает табличные значения, что свидетельствует о сохранении для этого интервала преимущественной ориентации. При этом степень текстурированности (111) понижается с увеличением  $U_{nu}$ , а при  $U_{nu}$  превышающей по абсолютной величине  $-1200$  В наблюдается формирование второго типа преимущественной ориентации кристаллитов с осью [110] перпендикулярной плоскости роста (зависимость 1 на рис. 4в).

Кроме преимущественной ориентации кристаллитов, которая во многом определяет упругие характеристики покрытия, вторым очень важным фактором работоспособности покрытия является его макронапряженно-деформированное состояние. На рис. 4 приведена, измеренная методом многократных наклонных съемок (« $\alpha$ - $\sin^2\psi$ »-метод) величина макродеформации. Она составляет  $\varepsilon = -2,5 \%$  для

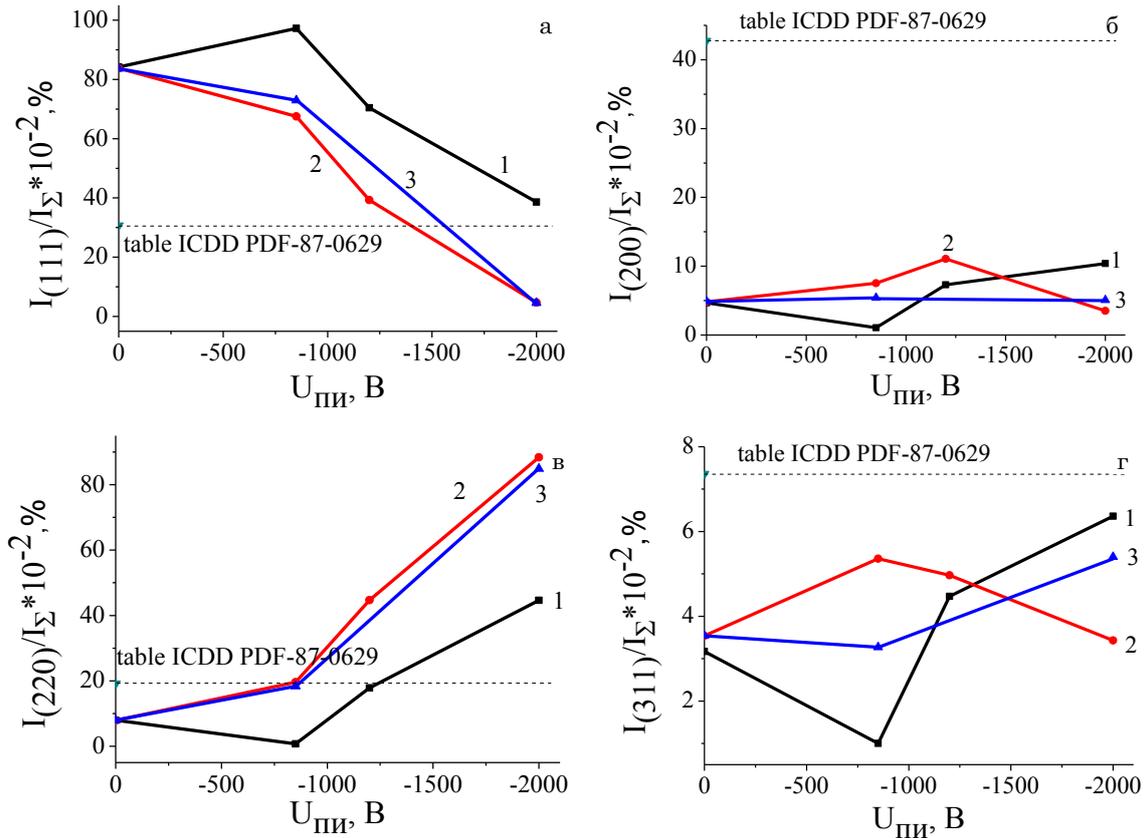


Рис. 3 – Отношения интегральных интенсивностей от разных плоскостей  $I_{(hkl)}$  для покрытий TiN, полученных при разной длительности импульсного воздействия: 1 – 4 мкс, 2 – 10 мкс, 3 – 16 мкс: а –  $I_{(111)} / I_{\Sigma}$ , б –  $I_{(200)} / I_{\Sigma}$ , в –  $I_{(220)} / I_{\Sigma}$ , г –  $I_{(311)} / I_{\Sigma}$

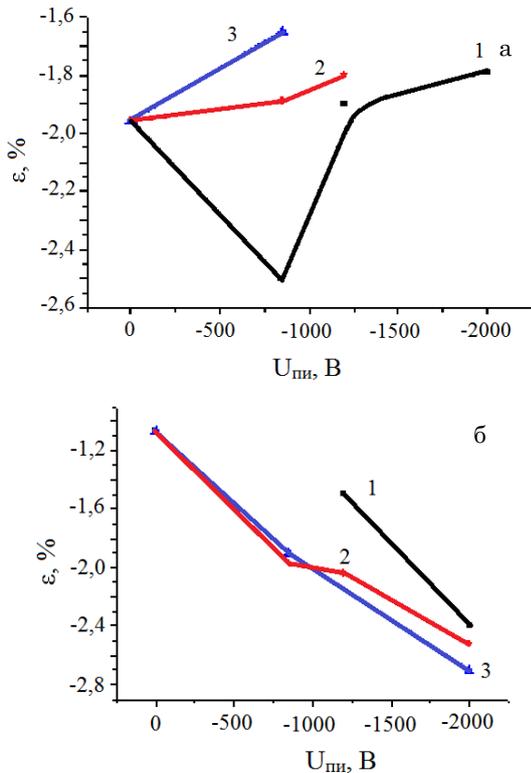


Рис. 4 – Зависимости макродеформации от импульсного высоковольтного потенциала  $U_{пи}$ , который подается на подложку (а – текстурная группа с осью [111], б – текстурная группа с осью [110]): 1 –  $\tau = 4$  мкс, 2 –  $\tau = 10$  мкс, 3 –  $\tau = 16$  мкс

случая использования импульсного потенциала величиной  $-850$  В (без  $U_{nn}$   $\varepsilon = -1,96\%$ ). Полученное значение, по видимому, является критически выдерживаемым для системы «пленка-подложка» даже при учете, что действие имплантации «сглаживаются» за счет большого  $U_{nn} = -200$  В.

При увеличении  $U_{nn}$  до  $-1200$  В наблюдается уменьшение напряженно-деформированного состояния в кристаллитах текстурной группы с осью текстуры [111] (рис. 4а, зависимость 1) при одновременном повышении напряженно-деформированного состояния в формируемой под действием каскадного фактора [8] текстурной группе с осью [110] (рис. 4б, зависимость 1).

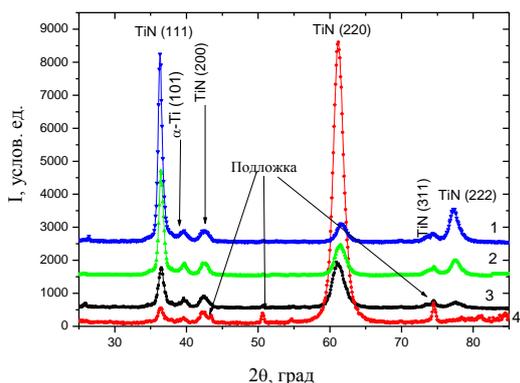
При увеличении  $U_{nn}$  до  $-2000$  В, описанные выше изменения усиливаются. Как видно из рентгенодифракционных спектров, представленных на рис. 5, увеличение длительности импульсов до 10 мкс ( $\Delta t = 8\%$ ) приводит к появлению сильной текстуры с осью [110] параллельной падающему пучку высокоэнергетических пленкообразующих частиц.

Макронапряженно-деформированное состояние меняется при  $\tau = 10$  мкс достаточно монотонно, увеличиваясь для фракции кристаллитов с осью текстуры [110] при повышении  $U_{nn}$  до 2 кВ (рис. 4, б). В то же время в кристаллической фракции с преимущественной ориентацией кристаллитов с осью [111] происходят релаксационные процессы, приводящие к уменьшению макронапряженно-деформированного состояния (рис. 4, а).

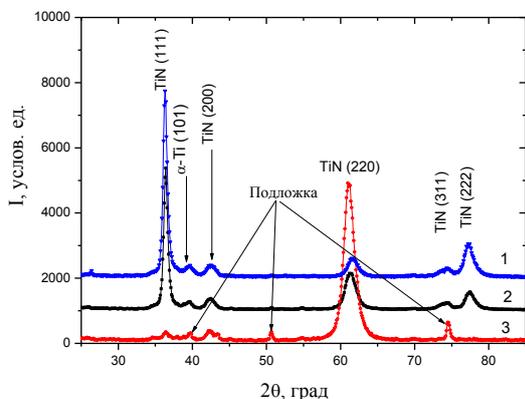
Смещение дифракционных рефлексов в сторону меньших углов (рис. 5) связано с действием высоких сжимающих напряжений, которые деформируют кристаллическую решетку зерен-кристаллитов.

В случае наибольшей продолжительности импульса ( $\tau = 16$  мкс) высоковольтного высокоэнергетического воздействия релаксационные процессы проходят наиболее интенсивно.

С увеличением длительности импульсного воздействия до  $\tau = 16$  мкс ( $\Delta t = 12\%$ ) эффект радиационно-стимулированного текстуробразования усиливается и на дифракционных спектрах для данного типа покрытий проявляется практически монотекстурное состояние с осью [110] при  $U_{ни} = -2000$  В (рис. 6).



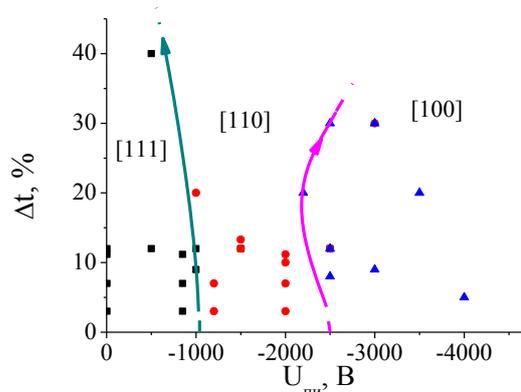
**Рис. 5** – Участки рентгendifракционных спектров от покрытий нитрида титана, полученных при  $U_{ни} = -200$  В ( $\tau = 10$  мкс),  $U_{ни}$ : 1 – без ВЧ импульсов, 2 – – 850 В, 3 – – 1200 В, 4 – – 2000 В



**Рис. 6** – Участки рентгendifракционных спектров от покрытий нитрида титана, полученных при  $U_{ни} = -200$  В ( $\tau = 16$  мкс),  $U_{ни}$ : 1 – без ВЧ импульсов, 2 – – 850 В, 3 – – 2000 В

На основании полученных результатов и исходя из литературных данных [13-16] построена обобщенная текстурная диаграмма, отражающая зависи-

мость типа оси текстуры от величины амплитуды потенциала при высоковольтном импульсном воздействии и доли времени этого воздействия в процессе осаждения (рис. 7).



**Рис. 7** – Тип текстуры в зависимости от величины амплитуды импульсного потенциала ( $U_{ни}$ ) и доли времени действия импульса ( $\Delta t$ )

Построение данной текстурной диаграммы базируется на преимущественно радиационном действии, как определяющем факторе при формировании текстурного состояния. Подача  $U_{ни}$  величиной до  $-1000$  В приводит к формированию преимущественной ориентации роста зерен-кристаллитов с осью текстуры деформации [111], которая определяется минимизацией энергии деформации (с которой также связывается уменьшение размера кристаллитов). В диапазоне  $U_{ни} \approx -1000...-2500$  В происходит формирование радиационно-стимулированной текстуры [110]. Такое воздействие является своего рода моделирующим, которое позволяет спрогнозировать поведение покрытий под действием высокоэнергетичной ионной имплантации ускоренными до килоэлектронвольтных энергий частицами. Дальнейшее увеличение амплитуды импульсного потенциала ( $U_{ни} \approx -2500...-4000$  В) способствует формированию текстуры с осью [100], определяемой высокой подвижностью осаждаемых атомов.

#### 4. ВЫВОДЫ

Используя закономерности структурной инженерии покрытий, в зависимости от величины импульсного потенциала существуют возможности в широком диапазоне влиять на текстуру в процессе осаждения, обеспечивая таким образом получение покрытий с необходимым комплексом функциональных свойств.

## The Effect of High-voltage Pulse Potential Applied to the Substrate on the Phase Composition and Structure of the Vacuum-arc TiN Coatings

O.V. Sobol<sup>1</sup>, N.V. Pinchuk<sup>1</sup>, A.A. Andreev<sup>2</sup>

<sup>1</sup> National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», 21, Frunze Str., Kharkiv, Ukraine

<sup>2</sup> National Science Center Kharkov Institute of Physics and Technology, 1, Akademicheskaya Str., Kharkiv, Ukraine

The effect of the high-voltage supply capacity in the form of different pulse duration on the formation of preferentially oriented crystallites and the stress-strain state of the vacuum-arc TiN coatings was analyzed. It is shown that the deposition of coatings in a high-voltage cascade forming exposure leads to the growth of the crystallites with axis texture [110] and the change in the stress-strain state: strengthening of a strain in a group of crystallites with the axis [110] and reduction of the strain in a group of crystallites with axis [111]. The results are explained by the increase in mobility of atoms and streamlining processes in the field of displacement cascades, formed under the influence of high-energy bombarding ions accelerated in the field of high-voltage pulse potential. A generalized graph of the texture type on the pulse potential and influence of the pulse duration, applied to the substrate, on the total deposition time are plotted.

**Keywords:** TiN, Coatings, Pulse influence, Potential of bias, Duration, Radiation factor, Texture, Deformation.

## Вплив високовольтного імпульсного потенціалу, що подається на підкладку, на фазовий склад і структуру вакуумно-дугових покриттів TiN

О.В. Соболев<sup>1</sup>, Н.В. Пінчук<sup>1</sup>, А.А. Андреев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Національний технічний університет «Харківський Політехнічний Інститут», вул. Фрунзе, 21, Харків, Україна

<sup>2</sup> Національний науковий центр, Харківський фізико-технічний інститут, вул. Академічна, 1, Харків, Україна

Проаналізовано вплив подачі високовольтного потенціалу в імпульсній формі різної тривалості на формування переважно орієнтованих кристалітів і напружено-деформований стан TiN вакуумно-дугових покриттів. Показано, що осадження покриттів в умовах високовольтного каскадоутворюючого впливу призводить до зростання кристалітів з віссю текстури [110] і до зміни напружено-деформованого стану: посилення деформації в групі кристалітів з віссю [110] і зменшенню деформації в групі кристалітів з віссю [111]. Отримані результати пояснені збільшенням рухливості атомів і процесами упорядкування в області каскадів зміщення, що утворюються під дією бомбардуючих високоенергетичних іонів, прискорених у полі високовольтного імпульсного потенціалу. Побудовано узагальнену залежність типу текстури від величини імпульсного потенціалу та впливу частки тривалості імпульсу, що подається на підкладку, від загального часу осадження.

**Ключові слова:** TiN, Покриття, Імпульсний вплив, Потенціал зсуву, Тривалість, Радіаційний фактор, Текстура, Деформація.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

- O.V. Sobol', *Phys. Solid State* **53** No 7, 1464 (2011).
- A.S. Vereshchaka, *Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями* (Москва: Машиностроение: 1993) (A.S. Vereshchaka, *Rabotosposobnost' rezhushchego instrumenta s iznosostoykimi pokrytiami* (Moskva: Mashinostroyeniye: 1993)).
- Г.И. Костюк, О.О. Баранов, Н.Н. Бычок, *Вісник Академії інженерних наук України* **3** (33), 112 (2007) (H.Y. Kostyuk, O.O. Baranov, N.N. Bychok, *Visti Akademiyi inzhenernykh nauk Ukrainy* **3** (33), 112 (2007)).
- A.A. Andreev, Л.П. Саблев, С.Н. Григорьев, *Вакуумно-дуговые покрытия* (Харьков: ННЦ ХФТИ: 2010) (A.A. Andreyev, L.P. Sablev, S.N. Grigor'yev, *Vakuumno-dugovyye pokrytiya* (Khar'kov: NNTS KHFTI: 2010)).
- А.М. Смыслов, К.С. Селиванов, *Повышение долговечности деталей машин в условиях фреттинга* (Уфа: Гилем: 2005) (A.M. Smyslov, K.S. Selivanov, *Povysheniye dolgovechnosti detaley mashin v usloviyakh frettinga* (Ufa:Gilem: 2005)).
- A.D. Pogrebnyak, E.A. Bazyl', *Vacuum* **64** No 1, 1 (2001).
- O.V. Sobol', A.D. Pogrebnyak, V.M. Beresnev, *Phys. Metals Metallograph.* **112** No 2, 188 (2011).
- O.V. Sobol', A.A. Andreev, S.N. Grigoriev, et al., *Metal Sci. Heat Treatm.* **54** No 3-4, 195 (2012).
- O. Knotek, T. Leyendeker, F. Jungblut, *Thin Solid Films* **153**, 83 (1987).
- F. Kauffmann, G. Dehm, V. Schier, A. Schattke, T. Beck, S. Lang, E. Arzt, *Thin Solid Films* **473**, 114 (2005).
- H. Soderberg, M. Oden, J.M. Molina-Aldareguia, L. Hultman. *J. Appl. Phys.* **97**, 114327 (2005).
- Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич, *Механизм образования и субструктура конденсированных пленок* (Главная редакция физико-математической литературы) (Москва: «Наука»: 1972) (L.S. Palatnik, M.Ya. Fuks, V.M. Kosevich, *Mekhanizm obrazovaniya i substruktura kondensirovannykh plenok* (Glavnaya redaktsiya fiziko-matematicheskoy literatury) (Moskva: «Nauka»: 1972)).
- Xu Shi, Li Kang Cheah, Pat. No.: US 2005/0183944 A1. (2005).
- Xu Shi, Li Kang Cheah, Pat. No.: US 2006/0270219 A1. (2006).
- M.M.M. Bilek, D.R. McKenzie, R.N. Tarrant, S.H.M. Lim, D.G. McCulloch, *Surf. Coat. Technol.* **156**, 136 (2002).
- M.M.M. Bilek, D.R. McKenzie, W. Moeller, *Surf. Coat. Technol.* **186**, 21 (2004).