

Структурная инженерия вакуумно-дуговых многослойных покрытий ZrN/CrN

О.В. Соболев^{1,*}, А.А. Андреев², В.Ф. Горбань³, А.А. Мейлехов¹,
А.А. Постельник¹, В.А. Столбовой²

¹ *Национальный технический университет «ХПИ», ул. Фрунзе, 21, 61002 Харьков, Украина*

² *Национальный научный центр «ХФТИ», ул. Академическая, 1, 61108 Харьков, Украина*

³ *Институт проблем материаловедения НАН Украины, ул. Кржижановского, 3, 03142 Киев, Украина*

(Получено 04.02.2016; в отредактированной форме – 02.03.2016; опубликовано online 15.03.2016)

Для многослойной системы ZrN/CrN с большим различием по атомным массам и радиационно-стимулированному дефектообразованию металлических составляющих, проанализировано влияние толщины слоев (в нанометровом диапазоне) и подаваемого при осаждении отрицательного потенциала смещения ($-U_s$) на структуру и твердость композиционных вакуумно-дуговых покрытий. Установлено, что при толщине слоев менее 50 нм подача $-U_s$ приводит к росту микродеформации в слоях CrN при бомбардировке их ионами Zr с большим атомным радиусом и массой, а в слоях ZrN наблюдается релаксация деформации. Наблюдаемые эффекты объяснены повышением энергии осаждаемых ионизированных частиц при подаче $-U_s$, что определяет радиационно-стимулированное перемешивание на межфазных границах слоев и приводит к падению твердости. Наибольшая твердость 42 ГПа в системе ZrN/CrN достигается при осаждении тонких (20 нм) слоев в отсутствии $-U_s$.

Ключевые слова: Многослойное покрытие, ZrN/CrN, Толщина слоя, Имплантация, Перемешивание, Структура, Микродеформация, Твердость.

DOI: [10.21272/jnep.8\(1\).01042](https://doi.org/10.21272/jnep.8(1).01042)

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

Многослойные системы позволяют искусственно создавать и строго контролировать наноразмерное структурное состояние благодаря фиксированной толщине чередующихся слоев с разным фазовым составом и структурным состоянием [1-8]. Из этого следует, что состояние межфазной границы является очень важным фактором, определяющим функциональные свойства многослойного покрытия. Особенно это становится значимым, когда толщина слоев достигает нанометровых размеров, что позволяет значительно повысить механические свойства покрытий [9-11]. В качестве составляющих многослойной системы (наноразмерная толщина слоев которых позволяет получить высокую твердость и износостойкость) имеют хорошие перспективы использования нитриды переходных металлов IV (Ti, Zr) и VI (Cr, Mo) групп [3, 12], среди которых система ZrN/CrN обладает наибольшей твердостью составляющих.

Для прогнозируемого получения необходимых свойств таких систем важно установление базовой для структурной инженерии связи фазового состава, размера и ориентации кристаллитов, их микро- и макро- деформированного состояния от условий формирования из которых наиболее критическими для многослойных систем являются [1, 3]: давление рабочей атмосферы, толщина слоев и величина подаваемого при осаждении потенциала смещения. Критичность последнего обусловлена возможностью перемешивания в малых по толщине слоях при осаждении, что существенно влияет на свойства многослойной композиции.

Поэтому целью данной работы было проведение сравнительного анализа для системы ZrN/CrN закономерностей структурной инженерии, как в составляющих слоях, так и в многослойной композиции с

учетом результатов моделирования радиационно-стимулированного дефектообразования и его влияния на напряженно-деформированное состояние и механические свойства.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Многослойные двухфазные наноструктурные покрытия CrN-ZrN осаждались в вакуумно-дуговой установке «Булат-6» [12]. В качестве материалов катодов использованы: хром и малолегируемый цирконий; активный газ – азот (99,95 %). Покрытия наносились из двух металлических источников (Cr и Zr) на поверхность образцов $20 \times 20 \times 2$ мм из стали 12X18H10T.

Покрытия были получены, как при непрерывном вращении держателя со скоростью 8 об/мин и числом слоев 540-570, так и путем фиксированной остановки на время 10, 20, 40 или 150 сек у каждого из 2-х катодов для получения более толстых слоев.

Процесс осаждения осуществлялся при следующих технологических условиях: ток дуги в процессе осаждения составлял 100 А, давление азота (P_N) в камере варьировалось в интервале $10^{-5} \dots 5 \cdot 10^{-3}$ Торр, расстояние от испарителя до подложки – 250 мм, температура подложки (T_n) была в интервале 250...350 °С. Получали покрытия толщиной около 10 мкм при подаче постоянного отрицательного потенциала ($-U_s$) величиной – 120 и – 150 В, а также без подачи $-U_s$.

Многослойные наноструктурные покрытия CrN-ZrN со стимуляцией подвижности осаждаемых атомов получали путем подачи на подложкодержатель в импульсной форме высоковольтного потенциала ($-U_i$) с длительностью импульсов 10 мкс, частотой

* sool@kpi.kharkov.ua

следования 7 кГц и амплитудой – 1200 В [13].

Для расчета пробега ионов и распределения вакансий в слоях CrN и ZrN покрытия использовался программный пакет SRIM [14].

Фазовый состав, структура и субструктурные характеристики изучались методом рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-4) с использованием Cu-K α -излучения. Для монохроматизации регистрируемого излучения применялся графитовый монохроматор, который устанавливался во вторичном пучке (перед детектором). Изучение фазового состава, структуры (текстуры, субструктуры) производили с помощью традиционных методик рентгеновской дифрактометрии путем анализа положения, интенсивности и формы профилей дифракционных рефлексов. Для расшифровки дифрактограмм с использованием таблиц международного центра дифракционных данных Powder Diffraction File. Субструктурные характеристики определялись методом аппроксимации [15, 16].

Морфология поверхности и элементный состав исследовались на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-840 с EDX.

Микроиндентирование проводили на установке «Микрон-гамма» при нагрузке до $F = 0,5$ Н алмазной пирамидой Берковича с углом заточки 65°, с автоматически выполняемым нагружением и разгрузением на протяжении 30 секунд [17, 18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование морфологии изломов ZrN/CrN покрытий показало высокую планарность слоев и практически отсутствие капельной фазы в объеме многослойного покрытия для композиционных многослойных покрытий с разной толщиной слоев. На рис. 1 приведены боковые сечения из которых хорошо видно, наличие капельной фазы на поверхности и практическое отсутствие по сечению покрытия. Также видно, что по толщине слои CrN (светлые слои) и ZrN (темные слои) близки между собой и по абсолютному значению хорошо соответствуют расчетным значениям – 600 нм для 12-слойного конденсата (рис. 1а) и около 300 нм для 24-слойного (рис. 1б).

Следующим этапом установления необходимых для структурной инженерии закономерностей базировалось на исследовании влияния условий осаждения на структуру и свойства CrN составляющей, как наименее структурноустойчивой к условиям осаждения и постконденсационного воздействия [19]. В исследуемом диапазоне рабочих давлений $(7...48) \cdot 10^{-4}$ Торр в слоях нитрида хрома происходит образование Cr $_2$ N и CrN фаз в разной пропорции (с повышением P_N увеличивается удельное содержание CrN). На субструктурном уровне в покрытиях, полученных при низком давлении, средний размер кристаллитов составляет 6-8 нм. При высоком P_N , когда происходит формирования текстуры [111], и в плоскости роста развиваются напряжения сжатия, величиной – 2,8 ГПа, средний размер в направлении оси текстуры повышается до 15 нм.

Подача дополнительного высоковольтного отрицательного потенциала в импульсной форме приводит к увеличению среднего размера кристаллитов на 15-20%. При этом микродеформация составляет 0,25-0,3%. Необходимо отметить, что высоковольтное

импульсное воздействие стимулирует нитридообразование и формирование стехиометрического мононитрида при меньшем давлении [20, 21]. Последнее проявляется на зависимости твердости в виде практически постоянных значений для всего интервала P_N (рис. 2, зависимость 2).

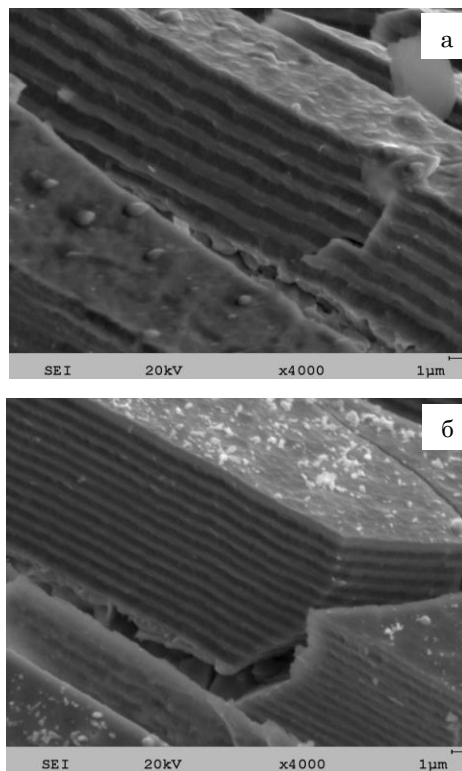


Рис. 1 – Вид бокового сечения слоев композиционного покрытия ZrN/CrN с числом слоев 12 и толщиной слоя 600 нм (а) и с числом слоев 24 и толщиной слоя 300 нм (б)

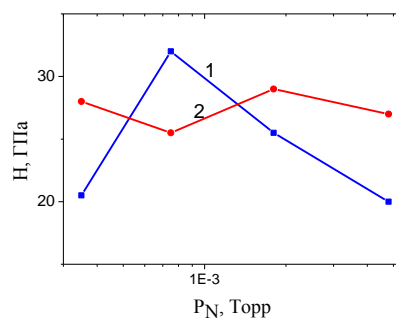


Рис. 2 – Зависимость твердости покрытий полученных при разном P_N : 1) – $U_s = -120$ В, 2) – $U_s = -120$ В, $-U_i = -1200$ В

Для покрытий, полученных без импульсного высоковольтного воздействия, зависимость твердости немонокотонная (рис. 2, зависимость 1) с минимальным значением 21 ГПа при малых P_N когда покрытие практически однофазно (низший нитрид Cr $_2$ N), с наибольшим значением 32 ГПа для двухфазной (Cr $_2$ N + CrN) композиции и понижению твердости при большем давлении, при котором происходит увеличение среднего размера кристаллитов.

Составляющая нитрида циркония в рассматриваемом интервале P_N имеет только однофазное ZrN состояние, при котором рост P_N сопровождается по-

явлением текстуры [111]. На субструктурном уровне также, как и для CrN, при наибольшем давлении $4,8 \cdot 10^{-3}$ Торр наблюдается увеличение размера кристаллитов (до 110 нм) и стабилизация микродеформации на уровне 0,5 %. Твердость таких покрытий составляет около 35 ГПа.

Использование растровых электронно-микроскопических исследований в сочетании с энергодисперсионным анализом показало, что даже при наибольшем из используемых в работе P_N содержание азота в формируемых фазах ниже стехиометрического. В наибольшей мере это относится к системе Cr-N, где содержание азота составило 32,13 ат. % без высокочастотного импульсного воздействия и 34,88 ат. % при формировании с импульсным воздействием. В ZrN нестехиометрия по азотной составляющей менее существенна: Zr – 54,83 ат. %, а N – 45,17 ат. %, что соответствует формуле ZrN_{0,78}.

Для созданной на базе этих двух систем нитридов многослойной композиции, очень важным является состояние ее межфазных границ. Моделирование процессов, которые могут происходить на границе при нанометровом размере слоев, базируется на радиационно-стимулированных процессах при осаждении. Используя программный пакет SRIM, имплантационное моделирование показало, что в случае облучения ионами со средней энергией 150 эВ, что отвечает осаждению однократно заряженных ионов при действии $-U_s = -150$ В, в случае бомбардировки Cr → ZrN максимум распределения ионов находится на глубине ≈ 0,8 нм, а вакансий – 0,3 нм с плотностью в максимуме 0,7 вак/ион (для 10 итераций). В обратном случае начальных стадий роста слоя нитрида циркония на слое нитрида хрома, т.е. когда Zr → CrN максимум распределения ионов находится на глубине ≈ 1 нм, а вакансий – 0,5 нм с плотностью в максимуме 0,8 вак/ион. Таким образом, граница между растущим слоем нитрида циркония на CrN больше подвержена радиационному воздействию, при этом и эффективность такого воздействия выше из-за значительно большей не только атомной массы, но и атомного радиуса циркония (0,16 нм для Zr и 0,13 нм для CrN).

Наибольшим образом радиационное воздействие сказывается на макро- и микродеформированном состоянии покрытий [11, 20, 22].

Используя метод многократных наклонных срезов ($\sin^2\psi$ -метод) [15] проведенный анализ макро-напряженно-деформированного состояния для отдельных слоев ZrN и CrN многослойной композиции ZrN/CrN показал, что в обоих слоях развиваются напряжения сжатия, а кристаллическая решетка сжата в плоскости роста слоев. В наибольшей мере (достигая величины – 3 %, рис. 3) макродеформация сжатия проявляется при наименьшей толщине слоев, когда наиболее сильно проявляется эффект от имплантации.

На субструктурном уровне размер кристаллитов был пропорционален толщине слоев, а микродеформация изменялась в слоях CrN и ZrN по разному (рис. 4). С уменьшением толщины в слоях CrN микродеформация возрастает, а в ZrN – уменьшается.

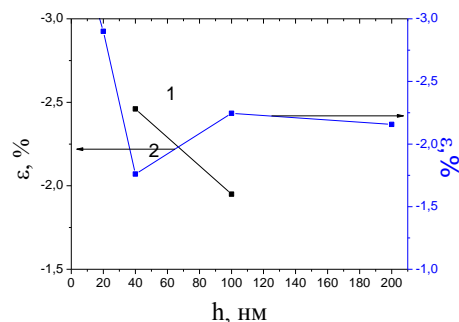


Рис. 3 – Величина макродеформации в слоях толщиной h для составляющих композиционное покрытие слоев CrN (1) и ZrN (2)

Такой ход зависимостей можно связать с радиационной повреждаемостью, что наиболее сильно проявляется в тонких слоях, сравнимых с глубиной воздействия. Тогда меньшее влияние Cr на ZrN (как следует из приведенных выше результатов модельных расчетов) должно проявляться в меньшем деформировании кристаллической решетки, а большее влияние в случае внедрения Zr в слои CrN – к большему, что и наблюдается на рис. 4.

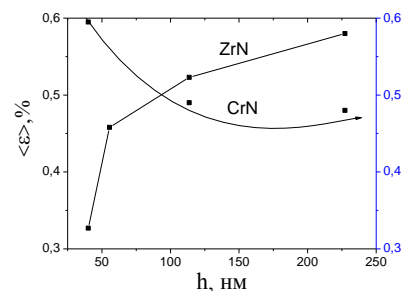


Рис. 4 – Зависимость микродеформации $\langle \epsilon \rangle$ от толщины ZrN и CrN слоев для покрытий полученных при $-U_s = -150$ В и $-U_i = -0$ В

Отметим, что при подаче потенциала в импульсной форме (без подачи $-U_s$) микродеформация с уменьшением толщины понижается в обоих слоях, что свидетельствует об определяющем влиянии постоянно действующего потенциала в сравнении с импульсным воздействием даже при значительно большей по абсолютной величине амплитуды подаваемого потенциала в импульсной форме. При этом длительность импульса высоковольтного воздействия составляла в работе около 9 % от времени релаксации.

Определяющим образом радиационное воздействие сказывается и на такую универсальную механическую характеристику покрытия, как твердость. Из рис. 5 видно, что в случае тонких слоев наноразмерной величины отсутствие постояннодействующего перемешивания высокоэнергетичными ионами (зависимость 1 на рис. 5) приводит к повышению твердости с уменьшением толщины слоев (размерный эффект [1, 3]). В тоже время осаждение при бомбардировке ускоренными ионами при подаче $-U_s$ приводит к понижению твердости покрытия с уменьшением толщины слоев (зависимость 2 на рис. 5), что может определяться перемешиванием на

межфазной границе в результате имплантационных процессов.

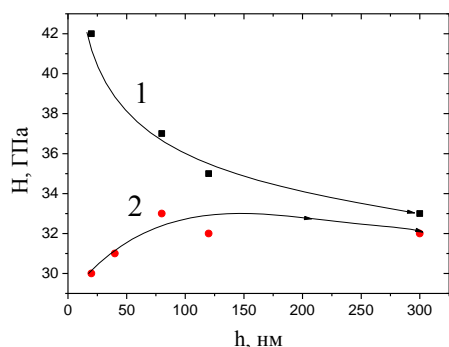


Рис. 5 – Зависимость твердости композита ZrN/CrN от толщины слоев при осаждении без $-U_s$ (1) и при $-U_s = -150$ В (2) ($P_N = 4,8 \cdot 10^{-3}$ Торр)

Таким образом, эффект повышения механических свойств при уменьшении до нанометрового размера толщины слоев в многослойной композиции может быть реализован в случае низкого перемешивания на межфазной границе слоев, что для сильно разнящихся масс металлов составляющих слоев, как например в работе Zr и Cr, может быть достигнуто при низком потенциале смещения, когда процесс перемешивания на межфазной границе не значителен. В этом принципиальное различие от ранее наиболее используемой системы TiN/CrN с относительно близкими массами и низкой радиационной повреждаемостью металлических составляющих, для которой наиболее высокие свойства достигаются при большом потенциале смещения [23], приводящем к формированию преимущественно ориентированных кристаллитов с осью [111] под действием в плоскости роста напряжений сжатия.

Structural Engineering of the Vacuum Arc ZrN/CrN Multilayer Coatings

O.V. Sobol¹, A.A. Andreev², V.F. Gorban³, A.A. Meylekhov¹, H.O. Postelnyk¹, V.A. Stolbovoy²

¹ National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», 21, Frunze St., 61002 Kharkiv, Ukraine

² National Science Center Kharkov Institute of Physics and Technology, 1, Akademicheskaya St., 61108 Kharkov, Ukraine

³ Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, 3, Krzhizhanovsky St., 03680 Kyiv, Ukraine

For multilayer system ZrN/CrN with a large difference in the atomic weights and radiation-induced defect formation of metal components, analyzed the influence of the layer thickness (in the nanometer range) and supplied during the deposition negative bias potential ($-U_s$) on the structure and hardness of the composite vacuum arc coating. It was established that at the layer thickness less than 50 nm supply $-U_s$ leads to an increase of microstrain in the CrN layers under bombardment by ions of Zr with a large atomic radius and the mass, and the strain relaxation is observed in layers of ZrN. The observed effects are explained by an increase in energy deposited ionized particles when applying $-U_s$, which determines the radiation-induced mixing at interphase boundaries of layers and leads to a fall hardness. The highest hardness 42 GPa in the ZrN/CrN system is achieved upon deposition of thin (20 nm) layers in the absence of $-U_s$.

Keywords: Multilayer coating, ZrN/CrN, Layer thickness, Implantation, Mixing, Structure, Microstrain, Hardness.

Структурна інженерія вакуумно-дугових багат шарових покриттів ZrN/CrN

О.В. Соболев¹, А.О. Андреев², В.Ф. Горбань³, А.О. Мейлехов¹,
Г.О. Постельник¹, В.А. Столбовий²

¹ Національний технічний університет «ХПІ», вул. Фрунзе, 21, 61002 Харків, Україна

² Національний науковий центр «ХФТІ», вул. Академічна, 1, 61108 Харків, Україна

³ Інститут проблем матеріалознавства НАН України, вул. Кржижановського, 3, 03142 Київ, Україна

Для багат шарової системи ZrN/CrN з великим розходженням за атомними масами і радіаційно-стимульованого дефектоутворенням металевих складових, проаналізовано вплив товщини шарів (в нанометровому діапазоні) і негативного потенціалу зсуву, що подається при осадженні ($-U_s$) на структуру і твердість композиційних вакуумно-дугових покриттів. Встановлено, що при товщині шарів менше 50 нм подача $-U_s$ призводить до зростання мікрореформації в шарах CrN при бомбардуванні їх іонами Zr з великим атомним радіусом і масою, а в шарах ZrN спостерігається релаксація деформації. Спостережувані ефекти пояснені підвищенням енергії осаджених іонізованих частинок при подачі $-U_s$, що визначає радіаційно-стимульоване перемішування на міжфазних границях шарів і призводить до падіння твердості. Найбільша твердість 42 ГПа в системі ZrN/CrN досягається при осадженні тонких (20 нм) шарів у відсутності $-U_s$.

Ключові слова: Багат шарові покриття, ZrN/CrN, Товщина шару, Імплантація, Перемішування, Структура, Мікрореформація, Твердість.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nanostructured coatings* (Ed. by Cavaleiro Albano, De Hosson, Jeff Th. M.) (Springer-Verlag: 2006).
2. P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman, H. Clemens, *Prog. Mater. Sci.* **51**, 1032 (2006).
3. E. Sheinman, *Metal Sci. Heat Treatment* **50** No 11-12, 600 (2008).
4. A. Gilewicz, B. Warcholinski, *Tribology Int.* **80**, 34 (2014).
5. F.R. Lamastra, F. Leonardi, R. Montanari, F. Casadei, T. Valente, *Surf. Coat. Technol.* **200** No 22-23, 6172 (2006).
6. K. Lukaszkwicz, L.A. Dobrzański, A. Zarychta, L. Cunha, *J. Achievement. Mater. Manufactur. Eng.* **15** No 1-2, 47 (2006).
7. M.K. Samani, X.Z. Ding, N. Khosravian, B. Amin-Ahmadi, Yang Yi, G. Chen, E.C. Neyts, A. Bogaerts, B.K. Tay, *Thin Solid Films* **578**, 133 (2015).
8. M. Ertas, A.C. Onel, G. Ekinci, B. Toydemir, S. Durdu, M. Usta, L. Colakerol, *J. Chem., Nuclear, Mater. Metallurgical Eng.* **9** No 1, 53 (2015).
9. R.A. Koshy, M.E. Graham, L.D. Marks, *Surf. Coat. Technol.* **202**, 1123 (2007).
10. Harish C. Barshilia, Anjana Jain, K.S. Rajam, *Vacuum* **72**, 241 (2004).
11. O.V. Sobol, O.N. Grigorjev, Yu.A. Kunitsky, S.N. Dub, A.A. Podtelezchnikov, A.N. Stetsenko, *Sci. Sintering* **38**, 63 (2006).
12. А.А. Андреев, Л.П. Саблев, С.Н. Григорьев, *Вакуумно-дуговые покрытия* (Харьков: НИЦ ХФТИ: 2010) (A.A. Andreyev, L.P. Sobolev, S.N. Grigor'yev, *Vakuumno-dugovyye pokrytiya* (Kharkov: NNTs KhFTI: 2010)).
13. O.V. Sobol', A.A. Andreev, S.N. Grigoriev, V.F. Gorban', M.A. Volosova, S.V. Aleshin, V.A. Stolbovoi, *Metal Sci. Heat Treatment* **54**, No 3-4, 195 (2012).
14. <http://www.srim.org/SRIM/Tutorials/Tutorials.htm>
15. Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич, *Механизм образования и субструктура конденсированных пленок* (М.: Наука: 1972) (L.S. Palatnik, M.Ya. Fuks, V.M. Kosevich, *Mekhanizm obrazovaniya i substruktura kondensirovannykh plenok* (M.: Nauka: 1972)).
16. O.V. Sobol', *Phys. Solid State* **53** No 7, 1464 (2011).
17. E. Aznakayev, *Proc. Int. Conf. "Small Talk - 2003"* TP.001, 8 (San Diego, California, USA: 2003).
18. С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка, Э.П. Печковский, *Композиты и наноматериалы* № 2, 5 (2011) (S.A. Firstov, V.F. Gorban', N.A. Krapivka, E.P. Pechkovskiy, *Kompozity i nanomaterialy* No 2, 5 (2011)).
19. O.V. Sobol', A.A. Andreev, V.A. Stolbovoy, N.V. Pinchuk, A.A. Meylekhov, *J. Nano- Electron. Phys.* **7** No 1, 01026 (2015).
20. O.V. Sobol', A.A. Andreev, S.N. Grigoriev, V.F. Gorban', S.N. Volosova, S.V. Aleshin, V.A. Stolbovoy, *Problem. Atomic Sci. Technol.* No 4, 174 (2011).
21. N.A. Azarenkov, O.V. Sobol, V.M. Beresnev, A.D. Pogrebnyak, D.A. Kolesnikov, P.V. Turbin, U.M. Toruanyk, *Metallofiz. Nov. Tekhnol.* **35** No 8, 1061 (2013).
22. F. Lomello, M. Arab Pour Yazdi, F. Sanchette, F. Schuster, M. Tabarant, A. Billard, *Surf. Coat. Technol.* **238**, 216 (2014).
23. O.V. Sobol', A.A. Andreev, V.A. Stolbovoy, V.F. Gorban', N.V. Pinchuk, A.A. Meylekhov, *J. Nano- Electron, Phys.* **7** No 1, 01034 (2015).