

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Zr-Ti-Si-N, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАЖДЕНИЯ

*В.М. Береснев¹, О.В. Соболев², А.Д. Погребняк³, П.В. Турбин¹, В.В. Мамон²,
С.Д. Лавриненко⁴, Е.В. Фурсова¹*

¹*Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, Харьков, Украина;*

²*Национальный технический университет ХПИ, Харьков, Украина;*

³*Сумской институт модификации поверхности, Сумы, Украина*

E-mail: progrebnyak@simp.sumy.ua;

⁴*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

Методами растровой электронной микроскопии, рентгенофазового и рентгеноспектрального анализов изучены особенности структурообразования покрытий системы Zr-Ti-Si-N, полученных вакуумно-дуговым осаждением. Установлены зависимости состава и свойств покрытий от технологических параметров осаждения.

ВВЕДЕНИЕ

Магнетронное распыление и вакуумно-дуговое осаждение являются основными методами нанесения покрытий, которые позволяют в широких пределах целенаправленно модифицировать поверхностные свойства конструкционных материалов.

Особый интерес представляет получение покрытий на основе нитридов переходных металлов групп IVA–VIA, характеризующихся высокой твердостью, термопрочностью и хорошей коррозионной стойкостью. Еще сравнительно недавно наиболее универсальным по условиям получения материала с высокой твердостью и хорошими механическими характеристиками считался нитрид титана. Прогресс в направлении улучшения эксплуатационных характеристик этого типа материалов в основном касался разработки новых, более эффективных методов нанесения TiN-покрытий, обеспечивающих высокую твердость и работоспособность. Однако появление работ (например [1]) по аномально высокой твердости нитридных покрытий при добавлении в распыляемую мишень кремниевой составляющей привело к повышению интереса к материаловедческим основам получения нового типа покрытий. Изначально введение кремния в качестве примесных атомов в нитрид титана предполагало повышение его термостойкости, что и было установлено в работе [2] для покрытий состава (Ti_{0,7}, Si_{0,3})N. При этом добавление атомов кремния в количестве 4...15 ат.% привело [3] к значительному росту твердости, достигающей в случае магнетронного метода напыления 39...45 ГПа, а при более высокой степени ионизации и использовании при осаждении высокоэнергетической ионной бомбардировки - до 70...80 ГПа [4]. Такое увеличение твердости объясняется действием двух факторов при скоростной закалке, характерной для получения материалов из ионно-плазменных потоков. В данном случае нанометровый диапазон размеров формируемых кристаллитов и образование в результате расслоения твердого раствора демпфирующих (со структурой, близкой к

аморфной) прослойки нитрида кремния, толщиной 1...1,5 нм, полностью окружающих твердые кристаллиты нитрида титана [5].

Также более высокой по сравнению с исходными составляющими оказалась твердость покрытий другой тройной системы Zr-Ti-N. Кроме того, исследования, проведенные в работах [6, 7] показали, что добавление атомов циркония к нитриду титана приводит к повышению износостойкости покрытия по сравнению с TiN, TiC и (Ti, Al)N, которые, как известно, также обладают высокой износостойкостью. Данное явление объясняется как стабилизационным эффектом присутствия циркониевых атомов для кристаллической решетки нитрида титана, так и образованием очень тонкого слоя оксида циркония на поверхности покрытия [8]. В результате уменьшается диффузионный износ – один из главных факторов износа при резании.

В настоящее время основными тенденциями в разработке новых сверхтвердых защитных покрытий являются попытки объединения наилучших свойств покрытий трехэлементных систем для формирования на их основе четырехэлементных [9].

Целью данной работы является исследование особенностей морфологии роста, структурно-фазового состояния и элементного состава покрытий четырехэлементной системы Zr-Ti-Si-N как развитие рассмотренных ранее трехэлементных систем типа Ti-Si-N и Zr-Ti-N, обладающих высокими физико-механическими свойствами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия наносились методом вакуумно-дугового осаждения с помощью установки «Булат-6» на образцы из нержавеющей стали X18H9T без дополнительного подогрева подложки. В качестве реакционного газа использовался молекулярный азот. Испаряемый материал представлял собой цельнолитые мишени Zr-Ti-Si составов: Zr – 65 ат.%, Ti – 25 ат.%, Si – 10 ат.% и Zr – 78 ат.%, Ti – 10 ат.%, Si – 12 ат.%.

Потенциал смещения подавался на подложку от ВЧ-генератора, который генерировал импульсы затухающих колебаний с частотой < 1 кГц, длительностью каждого импульса ~ 60 мкс и частотой повторений ~ 10 кГц. Величина отрицательного автосмещения потенциала на подложке благодаря ВЧ диодному эффекту составляла 2 кВ в начале импульса (после срабатывания разрядника) и снижалась до 100 В на конечном участке импульса (перед срабатыванием разрядника).

Элементный состав образцов полученного покрытия исследовался с помощью рентгеноспектрального метода на установке СПРУТ (Украина). Исследование морфологии и элементного состава поверхности покрытия проводилось сканирующим электронным микроскопом (REMMA-103M) SEM с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра EDS и рентгеновского волнового спектрометра WDS-2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью изучения особенности структурно-фазового состояния многокомпонентных покрытий на основе системы Zr-Ti-Si-N и определения влияния технологических условий на их формирование были получены образцы покрытий трех серий.

1. Покрытия, полученные путем осаждения из мишени Zr-Ti-Si состава: Zr – 65 ат. %, Ti – 25 ат. %, Si – 10 ат. % при давлении молекулярного азота в рабочей камере $3 \cdot 10^{-3}$ Торр, $U_{\text{см}}^{\text{ВЧ}} = -100$ В.

2. Покрытия, полученные путем осаждения из мишени Zr-Ti-Si состава: Zr – 78 ат. %, Ti – 10 ат. %, Si – 12 ат. % при давлении молекулярного азота в рабочей камере $3 \cdot 10^{-3}$ Торр, $U_{\text{см}}^{\text{ВЧ}} = -100$ В.

3. Покрытия, полученные путем осаждения из мишени Zr-Ti-Si состава: Zr – 78 ат. %, Ti – 10 ат. %, Si – 12 ат. % при давлении молекулярного азота в рабочей камере $6 \cdot 10^{-3}$ Торр, $U_{\text{см}}^{\text{ВЧ}} = -200$ В.

Исследовалось не менее 5 образцов из каждой серии. Покрытия первой серии, полученные вакуумно-дуговым осаждением мишени Zr-Ti-Si состава: Zr – 65 ат. %, Ti – 25 ат. %, Si – 10 ат. %, наносились на полированную стальную подложку диаметром 30 мм, толщиной 5 мм без дополнительного подогрева подложки и имели толщину 3...5 мкм. В качестве реакционного газа использовался молекулярный азот.

На рис. 1 приведен типичный энергодисперсионный рентгеновский спектр поверхности, характерный состав покрытия.

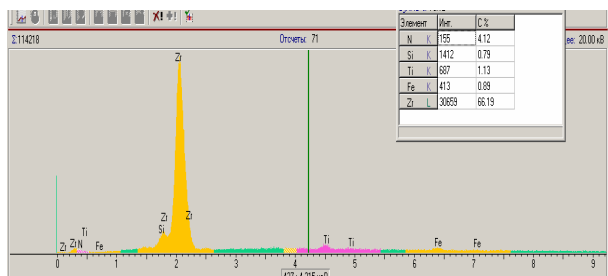


Рис. 1. Энергодисперсионный рентгеновский спектр конденсатов покрытия Zr-Ti-Si-N (образцы первой серии)

Обобщение результатов для разных участков показывает, что концентрация азота изменяется от 3,16 до 4,22 мас. %; кремния – от 0,66 до 0,68 мас. %; титана – от 12,29 до 13,52 мас. %; а циркония – от 73,90 до 77,91 мас. % (присутствие в спектре Fe определяется материалом подложки).

Полученные результаты указывают на то, что азота в покрытии достаточно много, и это позволяет ему участвовать в образовании нитридов Zr и Ti или твердого раствора (Zr, Ti)N. Содержание кремния относительно невелико, однако, если учитывать результаты [9], то концентрации Si в районе (6...7) ат. % достаточно для образования фаз силиконитридов.

Анализ фазового состава конденсатов системы Zr-Ti-Si-N показал, что в исходном постконденсационном состоянии выявляются кристаллиты твердого раствора (Zr, Ti)N на основе кубической решетки со структурой типа NaCl. Кристаллиты (Zr, Ti)N твердого раствора находятся под действием сжимающих упругих макронапряжений системы «конденсат-подложка». Сжимающие напряжения в плоскости роста конденсата определяют развитие деформации сжатия кристаллической решетки, достигающей величины – 2,9 %. При характерном модуле упругости конденсата $E \approx 400$ ГПа и коэффициенте Пуассона 0,28 [10] полученная деформация соответствует действию напряжений сжатия величиной $\sigma_{\text{сж}} \approx -8,5$ ГПа. Отметим, что такие достаточно высокие значения напряжений свойственны конденсатам нитридов, полученных в условиях действия высокого радиационного фактора [11]. Используя мишень с меньшим содержанием титана по составу: Zr – 78 ат. %, Ti – 10 ат. %, Si – 12 ат. %, исследовали влияние давления рабочей атмосферы (молекулярный азот) и величины потенциала смещения в оптимальном интервале $-(100...200)$ В. В 1-м случае давление молекулярного азота в рабочей камере составляло $3 \cdot 10^{-3}$ Торр, $U_{\text{см}}^{\text{ВЧ}} = -100$ В, а во 2-м – $6 \cdot 10^{-3}$ Торр при $U_{\text{см}}^{\text{ВЧ}} = -200$ В.

Таким образом, были получены образцы конденсатов второй и третьей серий. По данным элементного микроанализа конденсат второй серии состоял из 35...40 ат. % (6,5...7,5 мас. %) атомов азота, 2,5...2,7 ат. % кремния (1,0...1,2 мас. %), 4,5...4,8 ат. % титана и 55...58 ат. % циркония (рис. 2). Видно, что наибольшее относительное обеднение по пленкообразующим атомам распыляемой мишени присуще атомам кремния.

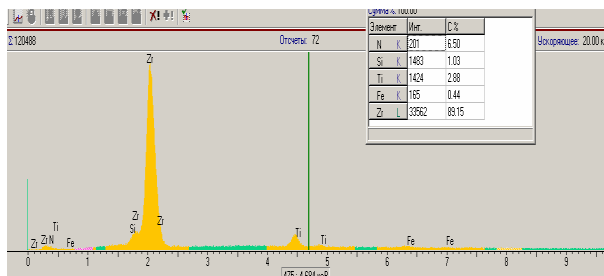


Рис. 2. Энергодисперсионный рентгеновский спектр конденсатов покрытия Zr-Ti-Si-N (образцы второй серии)

В таблице приведен (в пересчете для тяжелых атомов, составляющих конденсат) элементный состав рассматриваемого покрытия, полученный с использованием методов энергодисперсионной спектроскопии и рентгенофлуоресцентного элементного анализа.

Элементный состав исследуемого конденсата

Метод исследования	Si, ат. %	Ti, ат. %	Zr, ат. %
Энергодисперсионная спектроскопия	3,5	6,5	90
Рентгенофлуоресцентный элементный анализ	2,5	3,0	94,5

Как следует из таблицы, данные об элементном составе, полученные с помощью энергодисперсионной спектроскопии, достаточно хорошо согласуются с результатами рентгенофлуоресцентного элементного анализа покрытий, и демонстрируют очень близкие значения состава материала второй серии образцов. По сравнению с распыляемой мишенью наибольшее относительное обеднение в пересчете по тяжелым атомам присуще атомам кремния и титана.

Таким образом, на основе полученных данных можно сделать вывод о том, что используемые режимы получения покрытий приводят к существенному обеднению конденсата относительно легкими элементами мишени: кремнием и титаном. Причем преимущественно обедняется конденсат наиболее легкими атомами кремния.

Для образцов третьей серии относительное обеднение кремневыми атомами усиливается. Путем усреднения значений процентных составляющих элементного состава для выборки из 5 образцов покрытий третьей серии был получен такой элементный состав: 1,6 ат. % кремния; 8,3 ат. % титана; 90,1 ат. % циркония в пересчете для тяжелых атомов. Также повышается и среднее значение попадающих из распыляющей атмосферы атомов азота, содержание которых в конденсате становится близким к стехиометрическому XN (где X – Zr-Si-Ti) составу.

Сравнивая элементный состав конденсатов покрытий второй и третьей серий можно увидеть, что у образцов второй серии количество атомов кремния и титана практически совпадают. Для образцов третьей серии, полученных при более высоком давлении N₂ атмосферы, характерно существенное увеличение доли атомов титана и некоторое уменьшение доли атомов кремния. При этом содержание атомов циркония для образцов обеих серий осталось практически неизменным.

Увеличение содержания атомов титана в конденсатах третьей серии объясняется, по-видимому, повышением эффективности взаимодействия атомов титана с азотом в приповерхностной области.

На рис. 3 приведены РЭМ-снимки сечения конденсатов образцов второй серии и показаны: общий вид структуры поверхности при увеличении в 10000 раз (см. рис. 3,а); общий вид структуры поверхности

при увеличении в 20000 раз с указанием средней толщины покрытия (см. рис. 3,б).

Поглощение интенсивности флуоресценции при рентгенофлуоресцентном анализе от элемента подложки и основного металлического элемента конденсата может служить в качестве метода определения толщины пленки. Для информативных сигналов от содержащих цирконий конденсатов на стальной подложке можно использовать аналитические линии Fe-K_α и Zr-K_α.

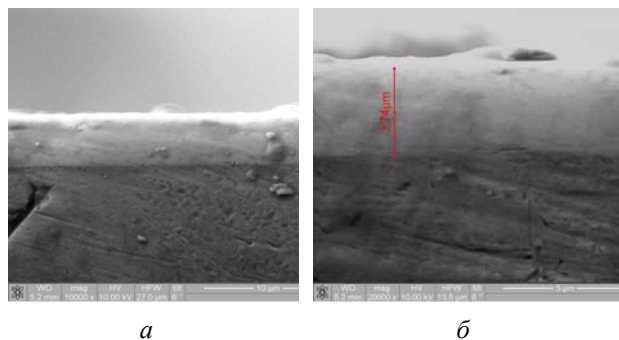


Рис. 3. РЭМ-снимки сечения конденсатов образцов второй серии: а - общий вид структуры поверхности при $\times 10000$; б - общий вид структуры поверхности $\times 20000$ с указанием средней толщины покрытия

Зависимость интенсивности флуоресценции от толщины образца представляется в следующем виде [12]:

$$I_{2i} = I_0 \cdot \left(1 - e^{-\gamma d}\right), \quad (1)$$

где I_{2i} – интенсивность флуоресценции от образца; γ – приведенная относительная плотность; d – толщина образца; I_0 – интенсивность насыщения. Если использовать интенсивность насыщения в качестве градуировки, можно вычислить толщину образца:

$$d = -\frac{1}{\gamma} \ln\left(1 - \frac{I_{2i}}{I_0}\right). \quad (2)$$

При малой толщине образца можно принять, что $e^{-\gamma d} = 1 - \gamma d$ при $\gamma d \ll 1$, и интенсивность флуоресценции от образца примет вид: $I_{2i} = I_0 \cdot \gamma \cdot d$.

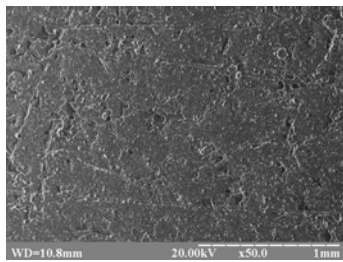
Следует отметить, что значение толщины, полученное как по ослаблению Fe-K_α, так и по ослаблению Zr-K_α, для исследуемых пленок обеих серий с точностью до 0,2 мкм совпадало между собой.

Для второй серии образцов, полученных при более низком давлении распыляющего газа, толщина покрытия варьировалась в пределах 2,9...3,2 мкм.

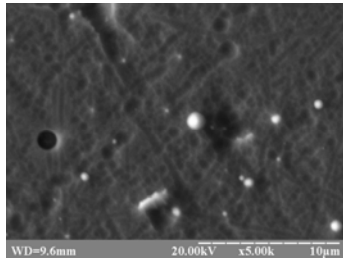
Образцы третьей серии были тоньше, их толщина составляла 2,6...2,9 мкм.

Визуализирующие РЭМ-снимки показывают толщину конденсата 3,2...3,9 мкм (см. рис. 3,б).

Общий вид морфологии поверхности конденсата (рис. 4, а) и увеличенный вид образования капельной фазы на поверхности образца (см. рис. 4, б) показывают, что полученное расхождение можно объяснить неоднородностью толщины конденсата, приводящей к формированию капельной фазы и микроучастков с «выбоинами».



а



б

Рис. 4. РЭМ-снимки сечения конденсатов образцов второй серии: а – морфология поверхности конденсата; б – капельная фаза на поверхности образца

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы особенности морфологии роста, структурно-фазового состояния и элементного состава многоэлементных покрытий системы Zr-Ti-Si-N, полученных методом вакуумно-дугового осаждения.

Установлено, что изменением элементного состава исходной распыляемой мишени и условий осаждения можно целенаправленно управлять составом рассматриваемых покрытий, размером кристаллитов ZrN и TiN и толщиной получаемых покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Veprek, S. Reiprich. A concept for design novel superhard coatings // *Thin Solid Films*. 1995, v. 268, p. 64-71.

2. O. Knotek, T. Leyendeker, F. Jugblut. On the properties of physically vapour-deposited Ti-Al-V-N coatings // *Thin Solid Films*. 1987, v. 153, p. 83-90.

3. J. Patscheider. Nanocomposite Hard Coatings for Wear Protections // *MRS Bul.* 2003, v. 28, p. 180-183.

4. В.В. Кунченко, Ю.В. Кунченко, Г.Н. Картазов, И.М. Неклюдов и др. Наноструктурные сверхтвердые nc-TiN/a-Si₃N₄-покрытия, полученные методом вакуумно-дугового осаждения // *ВАИТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2006, № 4, с. 185-190.

5. А.П. Шпак, И.О. Наконечная, Ю.А. Куницкий, О.В. Соболев. *Механические свойства покрытий на основе титана*. К.: ПЦ ИМФ НАНУ, 2005, 84 с.

6. D. Wang, C. Cang, C. Hsu, H. Lin. Synthesis of (Ti, Zr)N hard coatings by unbalanced magnetron sputtering // *Surf. Coat. Technol.* 2000, v. 139, p. 64-68.

7. J. Grimberg, V.M. Zhitomirsky, R.L. Bozman, S. Goldsmith. Multicomponent Ti-Zr-N and Ti-Nb-N coatings deposited by vacuum arc. // *Surf. Coat. Technol.* 1998, v. 108-109, p. 154-159.

8. O. Knotek, W. Muntz, T. Leyendeker. Industrial deposition of binary, ternary and quaternary nitrides of titanium, zirconium and aluminum // *J. Vac. Sci. Technol.* 1987, v. A5, p. 2173-2179.

9. S. Veprek, M. Veprek-Heijmami, P. Karvankova, J. Prochazka. Different approaches to superhard coatings and nanocomposites // *Thin Solid Films*. 2005, v. 476, p. 1-25.

10. В.А. Барвинок. *Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий*. М.: «Машиностроение», 1990, 384 с.

11. О.В. Соболев. Фазовый состав, структура и напряженное состояние вольфрамовых слоев, формируемых из ионно-плазменных потоков // *Физика металлов и материаловедение*. 2001, т. 91, с. 63-71.

12. М.А. Блохин. *Методы рентгено-спектральных исследований*. М.: ГИФМЛ, 1959, 386 с.

Статья поступила в редакцию 15.09.2009 г.

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СКЛАДУ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ Zr-Ti-Si-N, ОТРИМАНІХ МЕТОДОМ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ОСАДЖЕННЯ

В.М. Береснев, О.В. Соболев, О.Д. Погребняк, П.В. Турбін, В.В. Мамон, С.Д. Лавриненко, О.В. Фурсова

Методами растрової електронної мікроскопії, рентгенофазового та рентгеноспектрального аналізу вивчені особливості структуроутворення покриттів системи Zr-Ti-Si-N, отриманих вакуумно-дуговим осадженням. Встановлено залежність складу та властивостей покриттів від технологічних параметрів осадження.

FEATURES OF THE STRUCTURALLY-PHASE STATE OF MULTICOMPONENT COATINGS ON BASIS OF Zr-Ti-Si-N SYSTEM FORMED BY THE METHOD OF THE VACUUM-ARC DEPOSITION

V.M. Beresnev, O.V. Sobol', A.D. Pogrebnyak, P.V. Turbin, V.V. Mamon, S.D. Lavrinenko, E.V. Fursova

The characteristic of structure formation of Zr-Ti-Si-N coatings system formed by the method of the vacuum-arc deposition was investigated by the methods of raster electronic microscopy, and X-ray spectrometry analysis. Dependences of composition and properties of coatings on the technological parameters of deposition were shown.