

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Ti-Mo-N

А.А. Андреев¹, О.В. Соболев², В.Ф. Горбань³, В.А. Столбовой¹, В.В. Мамон²

¹ННЦ “Харьковский физико-технический институт”

Украина

²Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”

Украина

³ Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича (Киев)

Украина

Поступила в редакцию 01.03.2010

Проведены исследования влияния толщины слоев и условий получения на фазовый состав, структуру и механические характеристики (твердость и модуль упругости) вакуумно-дуговых многослойных наноструктурных покрытий TiN-Mo₂N. Показано, что при малой толщине слоев (≈ 2 нм) возможен эпитаксиальный рост изоструктурных кубических модификаций нитрида титана и нитрида молибдена без образования двухфазного состояния. При большей толщине происходит формирование двухфазного материала, где в качестве второй фазы выступает изоструктурный к нитриду титана высокотемпературный нитрид молибдена γ -Mo₂N с кубической решеткой. Увеличение толщины слоев от 2 до 20 нм повышает термическую стабильность механических свойств таких покрытий к высокотемпературным (800 °C) отжигам. Для всего интервала толщин слоев 2 ÷ 20 нм высокотемпературные отжиги не приводят к изменению фазового состава покрытий, оставляя нитрид молибдена в метастабильном γ -Mo₂N состоянии с кубической решеткой. Причиной стимулирования при осаждении и стабилизации при отжиге γ -Mo₂N состояния является влияние второй составляющей многослойной системы – нитрида титана (TiN) который имеет высокую энергию связи между металлическими и азотными атомами и соответствующий γ -Mo₂N тип кристаллической решетки.

Ключевые слова: многослойные наноструктурные покрытия, вакуумно-дуговые покрытия, покрытия Ti-Mo-N, нитриды титана, нитриды молибдена.

Проведено дослідження впливу товщини шарів і умов одержання на фазовий склад, структуру і механічні характеристики (твердість і модуль пружності) вакуумно-дугових багат шарових наноструктурних покриттів Ti-Mo₂N. Показано, що при малій товщині шарів (≈ 2 нм) можливий епітаксіальний ріст ізоструктурних кубічних модифікацій нітриду титану й нітриду молибдену без утворення двофазного стану. При більшій товщині відбувається формування двофазного матеріалу, де як друга фаза виступає ізоструктурний до нітриду титану високотемпературний нітрид молибдену γ -Mo₂N з кубічними ґратками. Збільшення товщини шарів від 2 до 20 нм підвищує термічну стабільність механічних властивостей таких покриттів до високотемпературного (800 °C) відпалу. Для всього інтервалу товщини шарів 2 ÷ 20 нм високотемпературні відпали не призводять до зміни фазового складу покриттів, залишаючи нітрид молибдену в метастабільному γ -Mo₂N стані з кубічними решітками. Причиною стимулювання при осадженні і стабілізації при відпалі γ -Mo₂N стану є вплив другої складової багат шарової системи – нітрид титану (TiN) який має високу енергію зв'язку між металевими й азотними атомами і відповідний γ -Mo₂N тип кристалічних ґраток.

Ключові слова: багат шарові наноструктурні покриття, вакуумно-дугові покриття, покриття Ti-Mo-N, нітриди титану, нітриди молибдену.

Experiments have been made to investigate the influence of layer thickness and production conditions on the phase composition, structure and mechanical characteristics (hardness and modulus of elasticity) of vacuum-arc multilayer nanostructural coatings TiN-Mo₂N. It is shown that at a small layer thickness (≈ 2 nm) an epitaxial growth of isostructural cubic modifications of titanium nitride and molybdenum nitride is possible without two-phase state formation. At a greater thickness, a two-phase material is formed, where the second phase is presented by high-temperature cubic-lattice molybdenum nitride γ -Mo₂N, which is isostructural with respect to titanium nitride. A growth in layer thickness from 2 up to 20 nm increases the thermal stability of mechanical properties of these coatings at high-temperature

annealings (800 °C). For the whole $2 \div 20$ nm range of layer thicknesses, high-temperature annealings do not cause changes in the phase composition of coatings, leaving molybdenum nitride in the metastable γ -Mo₂N state with a cubic lattice. The reason for γ -Mo₂N state stimulation at deposition and γ -Mo₂N stabilization at annealing lies in the influence of the second constituent of the multilayer system, viz., titanium nitride (TiN), which has a high binding energy between metal and nitrogen atoms, and also, has the type of the crystal lattice corresponding to γ -Mo₂N.

Keywords: nanostructural coatings, vacuum-arc coatings, coatings Ti-Mo-N, molybdenum nitride, titanium nitride.

ВВЕДЕНИЕ

За последние годы проведено много работ по исследованию вакуумно-дуговых покрытий нитридов титана и молибдена. Обзор этих исследований приведен, в частности, в работе [1]. Твердость покрытий Mo-N составляет $32 \div 55$ ГПа и их нанесение на режущие инструменты увеличило стойкость последних в несколько раз [1, 2]. Рентгено-фазовый анализ покрытий показал, что нитрид молибдена состава Mo₂N содержит две структурные модификации. Согласно равновесной фазовой диаграмме это высокотемпературная γ -Mo₂N фаза с кубической решеткой и низкотемпературная фаза β -Mo₂N с тетрагональной решеткой [3]. Покрытия TiN, осажденные с применением импульсной имплантации в процессе осаждения также показывают твердость ≥ 40 ГПа и обеспечивают увеличение стойкости инструментов и оснастки до 10 раз [4]. Известно, что многослойные покрытия Ti-Mo-N, полученные одновременным испарением катодов титана и молибдена при непрерывном вращении подложки, при нанесении на режущий инструмент показали увеличение их стойкости в $2 \div 4$ раза большее, чем покрытия TiN [5], в особенности, при резании труднообрабатываемых материалов. Поэтому исследование таких многослойных покрытий представляет научный и практический интерес.

Целью данной работы является исследование свойств многослойных вакуумно-дуговых нанокристаллических покрытий Ti-Mo-N, полученных с постоянным и импульсным отрицательными потенциалами подложки в процессе осаждения в зависимости от толщины слоев.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Многослойные двухфазные наноструктурные покрытия TiN-MoN осаждали в вакуумно-дуговой установке “Булат-6” [6]. В такой уста-

новке возможно осаждение TiN-покрытий как методом традиционного вакуумно-дугового осаждения, так и методом плазменной ионной имплантации и осаждения.

На рис. 1 показана схема установки для получения необходимых образцов. Вакуумная камера 1 снабжена системой автоматического поддержания давления азота 2 и двумя испарителями, один из которых 3 содержит в качестве испаряемого материала молибден марки МЧВП, а другой 4 – титан марки ВТ1-0. На поворотном устройстве камеры установлен подложкодержатель 5 в виде пластины из нержавеющей стали размером 300×300 мм, в центре которого размещены подложки 6. Подложки представляют собой диски диаметром 19 мм и толщиной 3 мм из нержавеющей стали X18Н9Т. Установка также снабжена источником постоянного напряжения 7, величину которого можно изменять в пределах $5 \div 1000$ В, а также генератором импульсного напряжения 8 с регулируемой амплитудой импульсов в пределах $0,5 \div 2$ кВ и частотой следования $0,5 \div 7$ кГц.

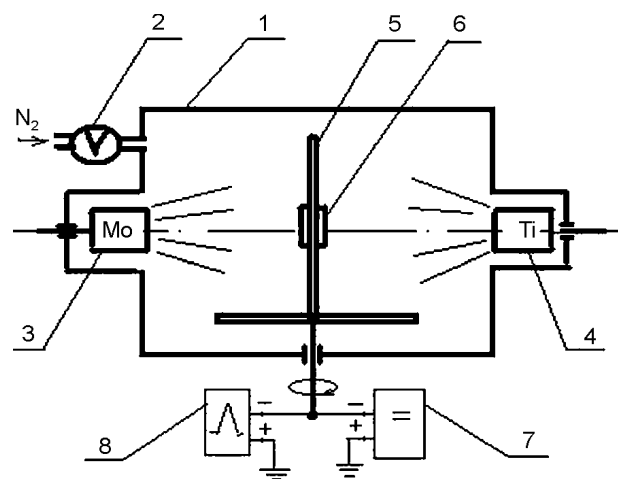


Рис. 1. Схема установки для нанесения многослойных покрытий. 1 – вакуумная камера; 2 – система автоматического поддержания давления азота; 3 – испаритель молибдена; 4 – испаритель титана; 5 – подложкодержатель; 6 – подложка; 7 – источник постоянного напряжения; 8 – генератор импульсного напряжения.

Процедура осаждения многослойных двухфазных покрытий включала следующие операции. Вакуумную камеру откачивали до давления $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па. Затем на поворотное устройство с подложкодержателем подавали отрицательный потенциал 1 кВ, включали испаритель 3 и производили очистку поверхности первой из двух подложек бомбардировкой ионами молибдена в течение $3 \div 5$ мин. После этого подложкодержатель поворачивали на 180° и производили такую же очистку второй подложки. Далее, включали одновременно оба испарителя, подавали в камеру азот и осаждали первый слой, с одной стороны нитрид молибдена, а с противоположной – нитрид титана.

Процесс осаждения осуществлялся при следующих технологических условиях. После осаждения первого слоя (в данном случае 10 или 20 с) оба испарителя отключали, поворачивали подложкодержатель на 180° и снова одновременно включали оба испарителя. Таким образом, осаждение слоев в течение 10 и 20 с производили на неподвижную подложку. Осаждение слоя в течение 3 с производили на вращающуюся подложку (12 об/мин). Перед каждым испарителем подложка экспонировалась в течение 3 с, поворачиваясь при этом на 180° . При средней скорости осаждения около 1 нм/с этот режим соответствовал толщине одного слоя около 2 нм. Ток дуги в процессе осаждения составлял $85 \div 90$ А, давление азота в камере 0,665 Па, расстояние от испарителя до подложки – 250 мм, температура подложки была в интервале $250 \div 350$ °С. При времени осаждения 10 и 20 секунд одна пара из двух нанослоев TiN-MoN имела толщину около 20 или 40 нм, при этом толщина каждого из нанослоев составляла соответственно около 10 или 20 нм. В процессе осаждения покрытий на подложку подавали импульсы отрицательного потенциала длительностью 10 мкс с частотой следования 7 кГц и амплитудой 2 кВ, а также постоянный отрицательный потенциал $5 \div 400$ В.

Отжиг образцов с покрытиями производили в вакуумной печи при давлении остаточных газов 0,0013 Па и температуре 800 °С в течение 2 ч после достижения этой температуры.

Микрофрактографии покрытий, подвергнутых разрушению изгибом с высокой скоростью нагружения при комнатной температуре, исследовались на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-840. Для их получения покрытия осаждали на медной подложке толщиной 0,2 мм.

Автоматическое микроиндентирование проводили с помощью индентора “Микрон-Гамма” с пирамидой Берковича при нагрузке в пределах 20 г.

Рентгендифракционные исследования образцов осуществлялись на дифрактометре ДРОН-3 в излучении Cu-K $_{\alpha}$ при регистрации рассеяния в дискретном режиме съемки с шагом сканирования, изменяющимся в интервале $\Delta(2\vartheta) = 0,01 \div 0,05^\circ$ в зависимости от полуширины и интенсивности дифракционных линий. Время экспозиции в точке составляло $20 \div 100$ с. Выделение дифракционных профилей в случае их наложения осуществлялось по программе разделения накладывающихся линий “New_profile” разработки ИТУ “ХПИ”. Объемная доля фаз в пленке рассчитывалась по стандартной методике, учитывающей интегральную интенсивность и отражательную способность нескольких линий каждой из фаз. Анализ фазового состава проводился с использованием картотеки ASTM.

Степень совершенства текстуры ($\Delta\psi$) определялась по ширине на полувысоте дифракционной линии снятой при ψ – сканировании. Макронапряженное состояние в ионно-плазменных конденсатах изучалось по смещению дифракционных пиков при перпендикулярной съемке до и после 2 часового отжига при температуре 800 °С.

Концентрацию элементов определяли по вторичным (флуоресцентным) спектрам испускания (рентгенофлуоресцентный анализ – РФА). РФА-исследования проводились на спектрометре СПРУТ (Украина, Держстандарт України № У703-96). В качестве первичного возбуждающего излучения использовалось излучение рентгеновской трубки прострельного типа с Ag анодом при возбуждающем напряжении 42 кВ.

Таблица 1

Параметры получения покрытий, их механические характеристики, толщина, фазовый состав и структурное состояние. $P_N = 0,665$ Па, $U_{\text{ин}} = 2000$ В, $f = 7$ кГц

образец	$U_{\text{ин}}$, В	Время, с	H , ГПа		E , ГПа		Соотношение TiN/Mo ₂ N, об.%	Текстура	$\sigma_{\text{TiN}}(\sigma_{\text{Mo}_2\text{N}})$, ГПа	a_0 , нм	Толщина покрытия, мкм
			исх.	отжиг	исх.	отжиг					
1	-230	2	47	38	470	370	90/10	(111)	-3,9	0,42618	6,7
2	-230	10	26	24	370	355	60/40	(111)	-6,9	0,42378	7,2
3	-230	20	39	31	440	380	80/20	(111)	-2,63	0,42517	7,0
4	-40	2	31	24	380	370	TiN-100	(200)	-1,5	0,4248	8,0
5	-40	10	42	30	430	430	60/40	(200)	-5,7 (-3,9)	0,4242 γ -Mo ₂ N- 0,4169	6,7
6	-40	20	40	37	480	480	80/20	(200)	-13	0,4251	8,6

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Средняя толщина покрытий, определенная по растровым микроскопическим изображениям изломов покрытий составляла 6 – 8 мкм (табл. 1).

Соотношение по массе попадающих в покрытие Ti и Mo атомов $49 \div 44$ мас.% Ti/51 \div 56 мас.% Mo.

Это соответствует атомному соотношению Ti/Mo для образцов с малой и средней толщиной слоев 2 – 10 нм Ti/Mo \approx 60/40, а для большего времени нанесения слоя 20 с (толщина слоев \approx 20 нм) это соотношение смещается к Ti/Mo \approx 70/30.

Таким образом, в предположении равного времени испарения титана и молибдена в покрытие титана больше, чем молибдена.

При этом можно отметить, что при отжиге в вакууме (2 часа, 800 °С) изменений в фазовом составе не отмечено.

Структурное состояние и механические свойства полученных покрытий удобно рассмотреть сгруппировав их в зависимости от толщины слоев в три различные серии.

1-я серия: толщина слоя TiN около 2 нм. В этом случае при потенциале подложки – 40 В вследствие предполагаемого эпитаксиального роста слоев рентгенофазовый анализ показывает содержание только одной фазы с кубической ГЦК решеткой (структурный тип NaCl) (рис. 2), что характерно при низкой температуре для TiN. При этом чередование металлических Ti и Mo испарителей при распылении в азотной среде должно приводить к TiN и MoN послойному формированию соотношением толщин близким к атомному со-

отношению металлических атомов, которое по данным элементного анализа соответствует соотношению Ti/Mo равному 60/40. Отсутствие выявляемости при этом межфазной границы свидетельствует об эпитаксиальном росте тонких слоев в этом случае, период решетки которых определяется более сильными связями в слое нитрида титана. Период Mo₂N

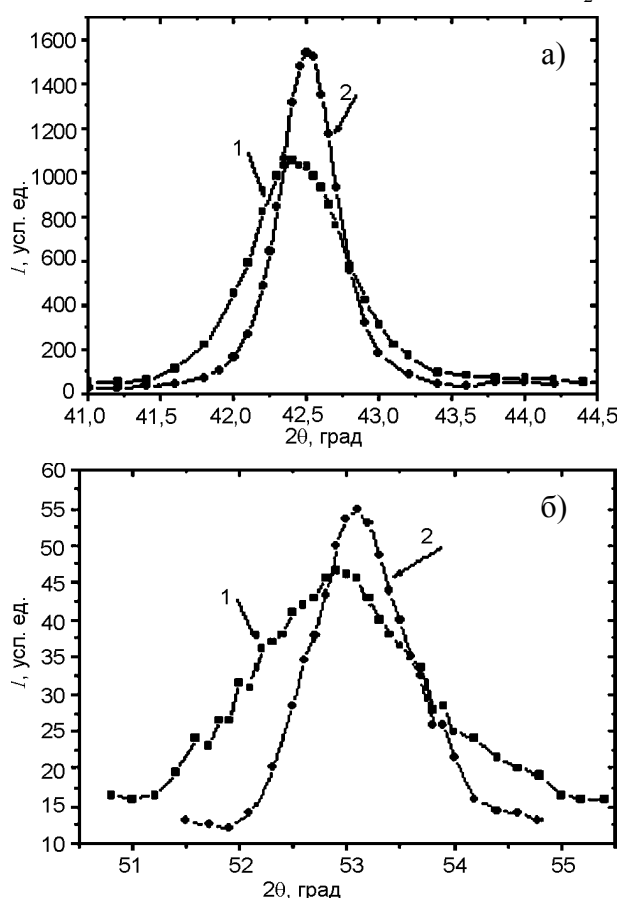


Рис. 2. Сравнительные спектры дифракционных пиков для двух порядков отражения от плоскости текстуры: (200) – а) и (400) – б) до (1) и после (2) отжига. (Образец 4).

кубической решетки составляет 0,419 нм т.е. меньший, чем TiN, что способствует при эпитаксиальном росте релаксации напряжений сжатия в TiN слоях и сопровождается уменьшением периода в ненапряженном сечении до 0,4248 нм (образец 4).

При потенциале подложки -230 В рентгенофазовый анализ показывает образование двухфазного материала с однокристаллической решеткой (ГЦК типа NaCl) TiN и высокотемпературной γ -Mo₂N фаз с соотношением фаз TiN/Mo₂N равным 90/10. Причиной появления двухфазного состояния в этом случае является интенсивная ионная бомбардировка, которая способствует измельчению зерен и начинают образовываться межфазные границы. При этом образование в качестве отдельных слоев Mo₂N с кубической решеткой, и соответственно образование межфазной границы приводит к росту напряжений в TiN фазе и увеличению периода в ненапряженном сечении (образец 1).

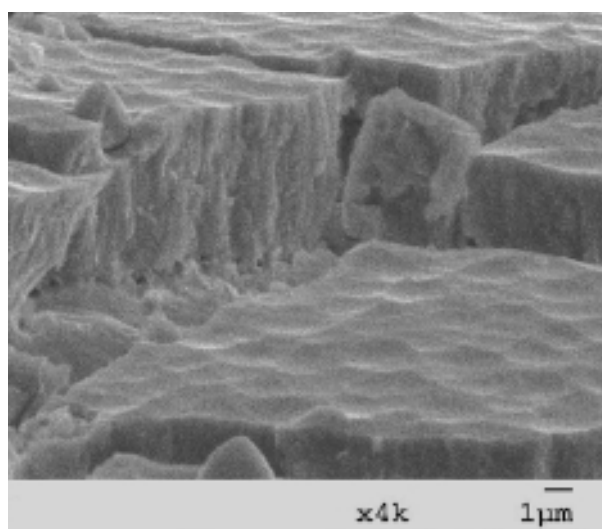
При этом с увеличением потенциала подложки происходит изменение текстуры формируемого покрытия от текстуры с осью [100] к [111], что сопровождается повышением твердости.

Исходя из изоструктурности кубических составляющих фаз при их полной эпитаксии, когда нет ярко выраженной межфазной границы, а соответственно на дифракционных спектрах проявляется спектр характерный для однофазного состояния (см. рис. 2), материал упрочняется относительно несильно, что проявляется в невысокой твердости таких покрытий и их падению при отжиге (образец 4).

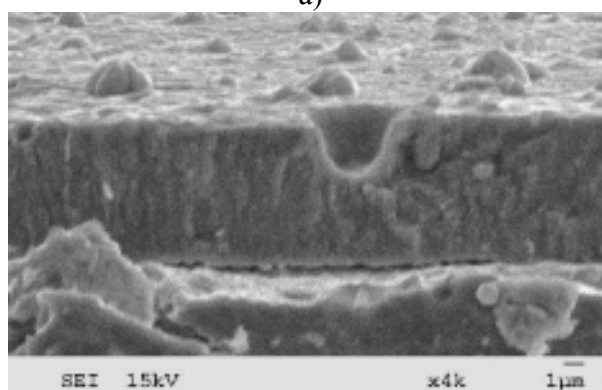
При появлении второй фазы в этом случае (образец 1) твердость материала увеличивается, как увеличивается и его термостабильность (см. табл. 1).

При этом, как показано на растровых микроскопических снимках (рис. 3) ячейки на поверхности покрытий выражены более рельефно при потенциале -230 В, что можно объяснить процессами их распыления ионами молибдена и титана во время осаждения [7].

В обоих случаях структура покрытий является столбчатой.



а)



б)

Рис. 3. Микрофрактограммы изломов многослойного покрытия TiN-Mo₂N, осажденного на медную подложку, при потенциалах подложки -230 В (образец 1) – а) и -40 В (образец 4) – б).

2-я серия: толщина слоя около 10 нм.

Для второй серии образцов с большей толщиной составляющих слоев характерно уже в процессе осаждения формирование двухфазного структурного состояния со средним содержанием TiN и γ -Mo₂N кубических фаз как 60 об.% – 40 об.%, что близко к результатам данных рентгенфлуоресцентного элементного анализа атомных % составляющих металлических атомов.

Появление значительного удельного объема межфазных границ из-за высокого содержания второй γ -Mo₂N-фазы (рис. 4) сопровождается развитием высоких сжимающих напряжений в нитриде титана и достижением достаточно высокой твердости $42 \div 44$ ГПа при относительно высоком модуле упругости $430 \div 450$ ГПа (табл. 1). Исключение составляет образец, полученный при потенциале подложки -230 В, твердость которого отно-

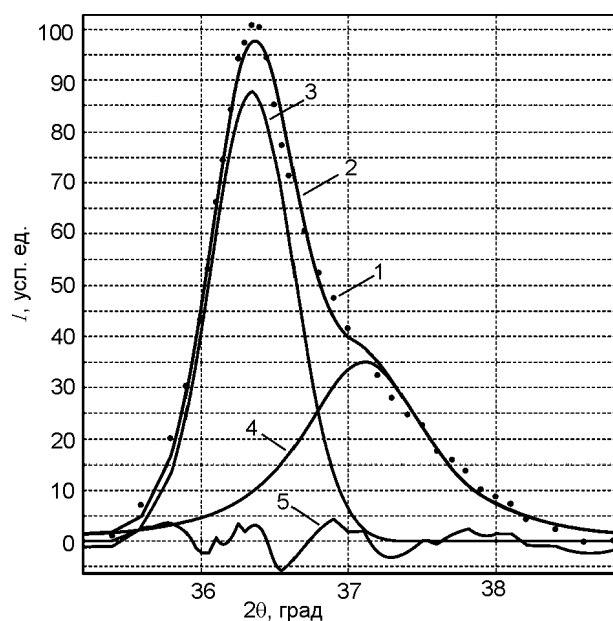
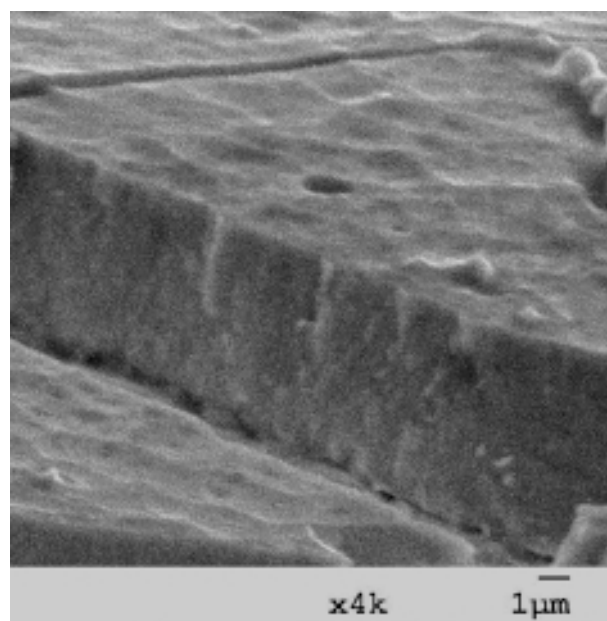


Рис. 4. Разделение дифракционных спектров на составляющие пики от двух фаз (111) TiN и (111) γ -Mo₂N (образец 2): 1 – точки исходного массива данных; 2 – аппроксимирующая кривая; 3 – выделенный пик (111) TiN; 4 – выделенный пик (111) γ -Mo₂N; 5 – кривая невязки [8].

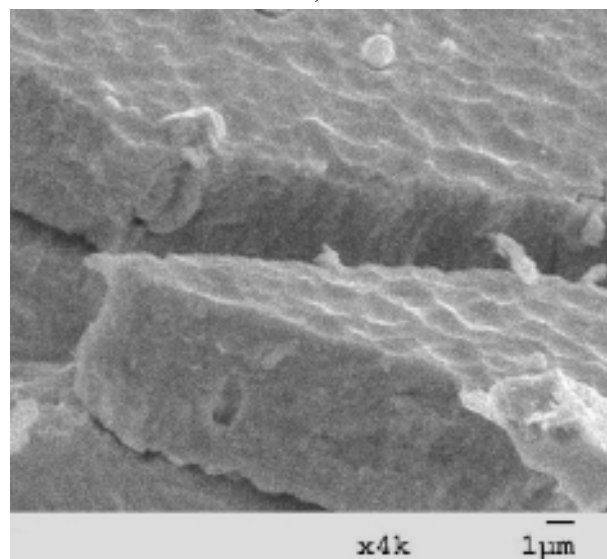
сительно низка. Наиболее вероятной причиной такой относительно невысокой твердости, по-видимому, может быть недостаток азотных атомов в покрытии по сравнению со стехиометрическим составом, о чем можно судить по уменьшению периода решетки нитрида титана, который составляет 0,42378 нм (табличное значение для стехиометрического состава 0,42417 нм).

Обращает на себя внимание то, что в слоях нитрида молибдена присутствует только фаза γ -Mo₂N и отсутствует фаза β -Mo₂N, хотя обе эти фазы присутствуют в вакуумно-дуговых монослойных покрытиях [3]. Это можно объяснить двухстадийностью формирования фазового состава многослойной TiN/Mo₂N системы, когда в начальный момент роста Mo₂N слоя определяющим зарождение является атомная последовательность базисной TiN решетки. Таким образом, происходит стабилизация кубической модификации γ -Mo₂N при росте слоя нитрида молибдена, которая при достижении относительно большой толщины вследствие действия структурных макродеформаций, сопровождается сбросом макродеформации и образованием межфазной границы.

Также необходимо отметить, что для этой серии характерна более однородная морфология поверхности покрытия, однако при потенциале подложки –230 В ячейки более крупные, чем при –40 В (рис. 5). При этом образуемые сколы имеют достаточно правильную форму, характерную для разрушения материала, находящегося под действием напряжений сжатия.



а)



б)

Рис. 5. Микрофрактурные изображения изломов многослойного покрытия TiN-Mo₂N, осажденного на медную подложку, при потенциалах подложки –230 В (образец 2) – а) и –40 В (образец 5) – б).

3-я серия: толщина слоя TiN 20 нм. Образцы с наиболее толстыми чередующимися TiN и Mo₂N слоями, полученные по режимам

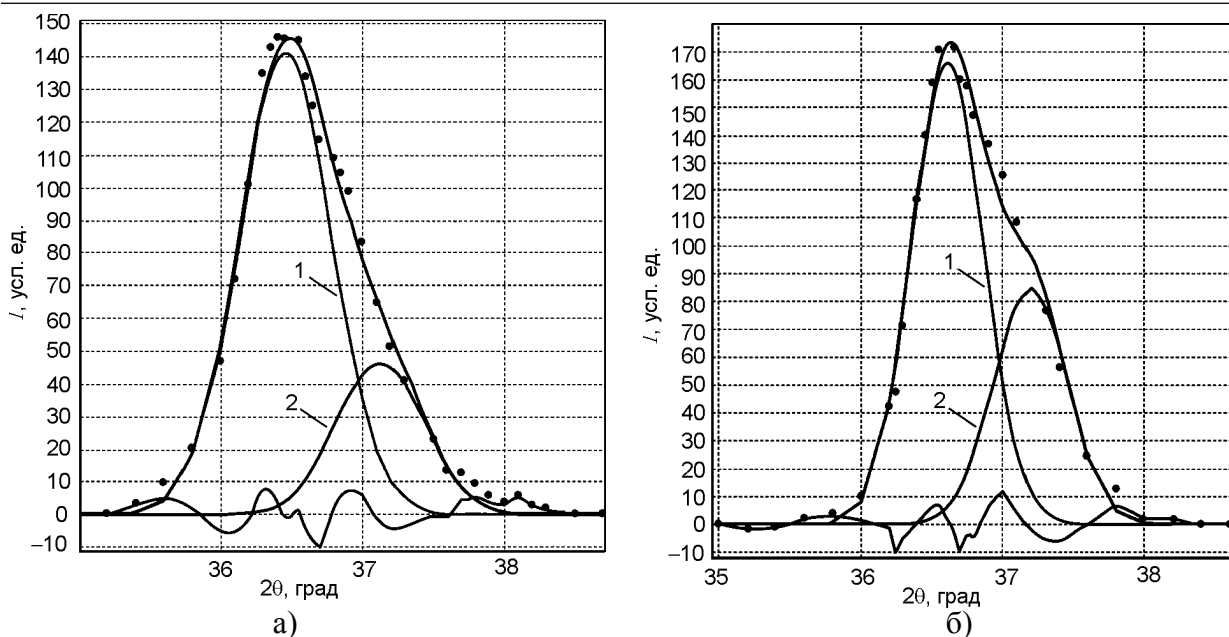


Рис. 6. Разделение дифракционных спектров на составляющие пики от двух фаз (111) TiN и (111) γ -Mo₂N (образец 3) до отжига – а) и после отжига – б). 1 – выделенный пик (111) TiN; 2 – выделенный пик (111) γ -Mo₂N. Остальные кривые подобно рис. 4.

3-й серии, также являются двухфазными (рис. 6), однако объемное содержание фазы нитрида молибдена до отжига (20%, табл. 1, рис. 6а) несколько ниже в сравнении с данными, ожидаемыми по результатам элементного рентгенфлуоресцентного анализа (30%). В тоже время после отжига объемное содержание фаз достаточно точно соответствует ожидаемому по данным элементного анализа 70%TiN – 30%Mo₂N.

Такой факт можно объяснить появлением для покрытий 3-й серии более размытой межфазной границей, которая усиливает вклад в дифракционный эффект фазы с большим объемным содержанием, в данном случае фазы нитрида титана. Из-за размытой границы в этом случае соответствие фазового состава элементному, проявляется после отжига, когда в значительной степени уменьшается удельный вклад границ, в результате перехода материала приграничной области из аморфноподобного в кристаллическое состояние.

Следует также отметить, что для этой серии образцов характерна меньшая зависимость твердости от величины $U_{\text{мн}}$. При изменении $U_{\text{мн}}$ от –40 до –230 В твердость изменяется всего от 40 до 39 ГПа и, таким образом, в обоих случаях такие образцы можно считать сверхтвердыми.

ВЫВОДЫ

При малой толщине слоев ≈ 2 нм возможен эпитаксиальный рост изоструктурных кубических модификаций нитрида титана и нитрида молибдена без образования двухфазного состояния.

Увеличение толщины слоев многослойной системы от 3 нм до 20 нм приводит к повышению термической стабильности механических свойств таких покрытий, что проявляется в меньшем понижении твердости покрытий, подвергнутых высокотемпературному отжигу.

При большей толщине слоев $10 \div 20$ нм происходит формирование двухфазного материала, где в качестве второй фазы выступает изоструктурный к нитриду титана высокотемпературный нитрид молибдена γ -Mo₂N с кубической решеткой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. – Харьков: НИЦ “ХФТИ”, 2005. – 240 с.
2. Kazmanli M.K., Urgen M., Cakir A.F. Effect of nitrogen pressure, bias voltage and substrate temperature on the phase structure of Mo-N coatings produced by cathodic arc PVD//Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 167. – P 77–82.

3. Шулаев В.М., Соболев О.В., Андреев А.А., Неключев И.М., Столбовой В.А. Фазовый состав нанокристаллических покрытий Mo_2N , полученных вакуумно-дуговым осаждением молибдена в среде азота//ВАНТ, сер. Вакуум, чистые материалы и сверхпроводники. – 2009. – № 6. – С. 262–267.
4. Андреев А.А., Шулаев В.М., Горбань В.Ф., Столбовой В.А. Осаждение сверхтвердых вакуумно-дуговых TiN покрытий//Физическая инженерия поверхности. – 2006. – Т. 4, № 3-4. – С. 201–206.
5. Падалка В.Г., Гутник Г.Н., Андреев А.А. и др. Опыт эксплуатации и повышение эффективности использования установок “Булат”. Препр. НАН Украины, Нац. научн. центр “Харьк. физ-тех. ин-т”, 1986-1. – М.: ЦНИИ-атоминформ, 1986. – 56 с.
6. Шулаев В.М., Андреев А.А., Руденко В.П. Модернизация серийной установки “Булат-6” для синтеза вакуумно-дуговых покрытий методом плазменной ионной имплантации и осаждения, а также ионного безводородного азотирования//Сб. докл. Межд. конф. “Нанотехнологии”. Харьков: ННЦ “ХФТИ”. – 2008. – Т. 1. – С. 5-14.
7. Шулаев В.М., Андреев А.А. О возможном механизме возникновения ячеистого микрорельефа на поверхности наноструктурных вакуумно-дуговых покрытий (Харьков)//Сб. научн. трудов Межд. конф. ФММН-2009. – 2009. – С. 587-589.
8. Решетняк М.В., Соболев О.В. Расширение возможностей анализа структуры и субструктурных характеристик нанокристаллических конденсированных и массивных материалов квазибинарной системы $\text{W}_2\text{B}_5\text{-TiB}_2$ при использовании программы обработки рентгенодифракционных данных “New_profile”//Физическая инженерия поверхности. – 2008. – Т. 6, № 3-4. – С. 180-188.

© Андреев А.А., Соболев О.В., Горбань В.Ф., Столбовой В.А., Мамон В.В., 2010