

УДК 621.715.539.376

PACS 61.05.cm, 61.46.Hk, 62.20.Qp.68.37.Hk, 81.15.-z

Структура и свойства nc-TiN покрытий полученных в условиях непрерывного осаждения и ионной имплантации

А.Д. Погребняк^{1,2}, А.М. Махмуд¹, И.Т. Караша¹, Г.В. Кирик³

¹ Сумский государственный университет, Сумский институт модификации поверхности, 40007, Сумы, Украина
alexpli@ua.ru

² Институт металлефизики НАН Украины, Киев, Украина,
atm19802007@ua.ru

³ Концерн «Укрросметал» Сумы, Украина

С помощью растровой электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа изучены структура и фазовый состав нитрид-титановых покрытий, полученных в условиях непрерывного осаждения и ионной имплантации. Показано, что покрытия, полученные при ионно-плазменной имплантации, обладают более высокой износостойкостью и меньшим коэффициентом трения. Исследовано влияние пор и частиц капельной фракции на характеристики покрытий и предложен физический механизм, описывающий такое.

Ключевые слова: ионной имплантация, покрытия, электронная микроскопия, осаждение.

За допомогою растрової електронної мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу вивчені структура і фазовий склад нітрид-титанових покриттів, отриманих в умовах безперервного осадження та іонної імплантації. Показано, що покриття, отримані при іонно-плазмової імплантації, мають більш високу зносостійкість і меншим коефіцієнтом тертя. Досліджено вплив пор і частинок крапельної фракції на характеристики покриттів і запропонований фізичний механізм, що описує таке.

Ключові слова: іонна імплантація, покриття, електронна мікроскопія, осадження.

Scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis the structure and phase component of the Nano crystal nitride titanium coatings received in the conditions of permanent deposition and ion implantation are studied. It is shown that the coatings received at ionic-plasma implantation, possess higher wear resistance and smaller friction factor. Influence of a pores and particles of drop fraction on characteristics of coatings is investigated and the physical mechanism describing such influence is proposed.

Keywords: ion implantation, coating, electron microscopy, sedimentation.

Введение

Одним из видов износостойких фузионных барьеров в электронике, декоративных и коррозионностойких покрытий и др. обусловлено тем, что нитрид титана обладает высокими твердостью, износостойкостью и модулем упругости, химически стабилен. В настоящее время такие покрытия получают на различных видах вакуумных установок, таких как «Булат», «Плазменный котел», «АНГА-1», «ННД», «ИЭТ» и др. Все эти установки отличаются количеством и расположением катодных узлов, объемом вакуумных камер, силовыми характеристиками и методами нагрева подложек, а также методами осаждения (вакуум но-дуговое [1], ионно-плазменное [2], конденсация с ионной бомбардировкой [3], магнетронное распыление [4], ВЧ-разряд [5]). Именно поэтому необходимо изучение реальной структуры и функциональных свойств покрытий, полученных не только на различных установках, но и при различных режимах.

Целью данной работы является проведение комплексного исследования структуры, фазового состава, морфологии поверхности и физико-механических характеристик и их сопоставление для nc-TiN покрытий, полученных в условиях непрерывного осаждения и в условиях ионно-плазменной имплантации.

Методы получения покрытий и методика исследований

В качестве подложек использовались полированные образцы 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-6». Описание серийной установки приведено в [2]. При этом использовались два режима нанесения покрытий: режим

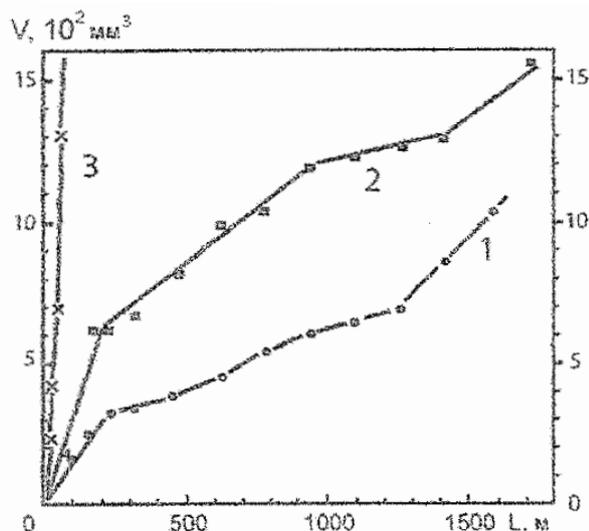


Рис. 1. Зависимости изменения объемного износа V от длины пройденного контртелом пути L для образцов без покрытия (кривая 3) и с покрытиями из TiN, полученными в режиме непрерывного осаждения (кривая 2) и в режиме ионно-плазменной имплантации (кривая 1).

непрерывного осаждения и режим осаждения покрытий с плазменной ионной имплантацией в процессе нанесения (Plasma-based ion implantation and deposition или PVI&D [6,7]). В этом режиме подложка погружается в плазму [2] и на нее подается отрицательный импульсный потенциал. Ускорение ионов происходит в динамическом самоорганизующемся пограничном 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 10-4 мм.рт.ст. Расстояние от испарителя до подложки составляло 250 мм. Подложки прогревались до температуры 360°C. При непрерывном осаждении покрытий постоянный потенциал, ток дуги.

Тесты на измерение трения скольжения покрытий также показали преимущества покрытий, полученных в режиме имплантации (рис. 1). Так, коэффициент трения скольжения μ покрытия второго типа меньше соответствующего коэффициента обычного покрытия на 10 и 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, $B1Fm3m$ [9]. На всех рентгенограммах присутствуют дифракционные пики (11X (200), (220) и (222). Величина интенсивностей пиков свидетельствует о

том, что это однофазный папикристаллический 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 ионно-плазменной имплантации) 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 нанесения с незначительным увеличением для режима ионной имплантации. Оценка размеров кристаллитов показала, что покрытия, полученные в режиме ионной имплантации, имеют меньший размер зерен. Средние значения размеров кристаллитов составляют 8,9 нм, тогда как при непрерывном осаждении покрытия имеют размер кристаллитов 10,3 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. Установлено, что частицы присутствуют на поверхности покрытия, на частицах, расположенных на поверхности покрытия, а также внутри пор. Однако покрытия, полученные при различных режимах, все же имеют различные количественные характеристики поверхности (таблица). Из данных, приведенных в табл., 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.

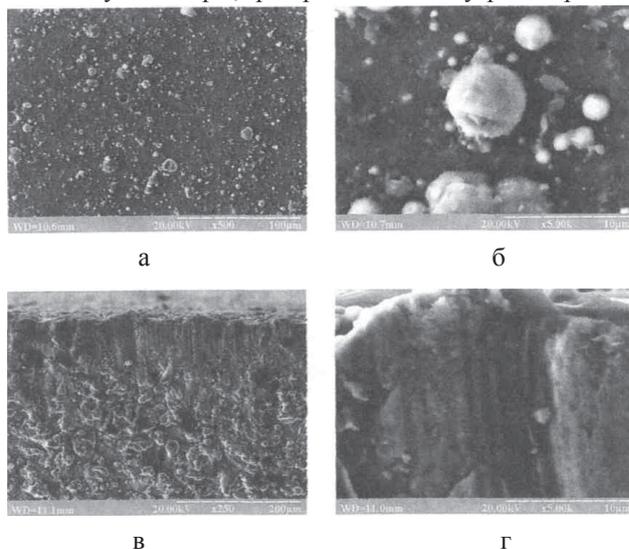


Рис.2. Микрофотографии поверхности и излома TiN-покрытия, полученного при непрерывном осаждении.

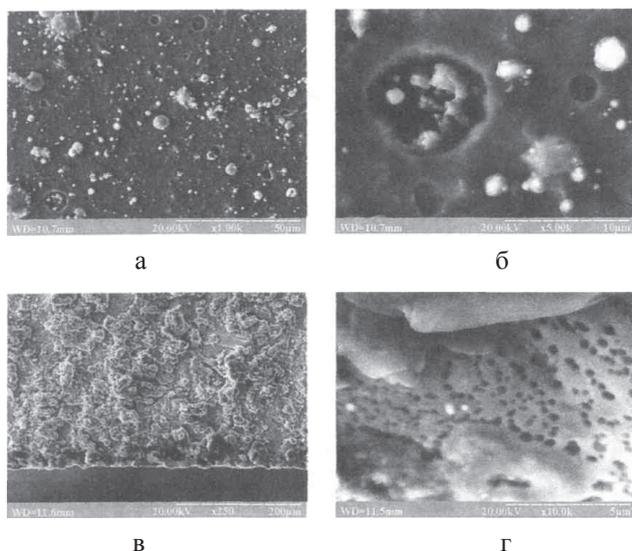


Рис.3 Микрофотографии поверхности (а, б) и излома (в,г) TiN-покрытия, полученного в режиме ионно-плазменной имплантации.

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.

Наличие в покрытиях поверхностных пор обеспечивает свободные объемы, которые играют двоякую роль при испытаниях на износостойкость. Во-первых, эти поры заполняются смазкой, обеспечивая более легкое скольжение в паре трения; во вторых, в них смешаются поверхностные частицы капельной фракции, «сдираемые» контртелом в процессе испытаний. Поры внутри покрытий играют роль демпферов, обеспечивающих длительную износостойкость покрытий.

Таким образом, при указанных режимах осаждения получены нанокристаллические нитрид-титановые покрытия с ГЦК структурой. Режим ионно-плазменной имплантации обеспечивает более мелкодисперсную кристаллическую структуру покрытий, которые, в свою очередь показывают более высокие характеристики износостойкости.

1. Васильев В.В., Лучанинов А.А., Решетняк Е.Н. и др. Структура и твердость Ti-N и Ti-Si-N-покрытий, осажденных из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы // ВАНТ. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. -2009.-№2.-С.173-180.
2. Шулаев В.М., Андреев А.А. Сверхтвердые наноструктурные покрытия в НИЦ ХФТИ // ФИП. -2008.-Т.6, №1-2.-С.4-19.
3. Игнатенко П.И., Терпий Д.Н., Кляхина Н.А. О влиянии подложки на формирование состава, структуры и твердости нитридных и боридных пленок, полученных методами ионного осаждения // ЖТФ. - 2009. - Т. 79, вып.7. - С. 101 -07.
4. Haltman L., Sundgren J.E., Green J.E., et al. High-flux Low-energy N₂⁺ ion irradiation during TiN deposition by reactive sputtering effects on microstructure and preferred orientation // J.AppLPhys. - 1995. - V.78(9). -P. 5395-5403.
5. Береснев В.М., Толоч В.Т., Швеиц О.М. и др. Микро-нанослойные покрытия, сформированные методом вакуумно-дугового осаждения с использованием ВЧ-разряда // ФИП. - 2006. - Т.4, №1-2. - С.104-109.
6. Anders A. (Ed.) Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition. - N.-Y. - 2000. - 435 p.
7. Pelletier J., Anders A. Plasma- based ion implantation and deposition: A review of Physics, Technology and Application // IEEE Transactions on Plasma Science/ - 2005. - V.33, №6. - P. 1944-1959.
8. Кузнецов В.Д. Физика резания и трения металлов и кристаллов. - М.: Наука, 1977. - 310 с. 9. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. Приложение. - М.: Металлургия, 1970. -109 с.

Таблица

Значения экспериментальных параметров для покрытий из нитрида титана

Параметр	Покрытие, полученное при непрерывном режиме	Покрытие, полученное в режиме ионной имплантации
Параметр кристаллической решетки, Å	4.2603±0,0141	4,2599±0,0173
Δa/a, %	0,38	0,24
Размер областей когерентного рассеяния, нм	10,29	8,88
Диаметр капельной фракции, мкм	0,131±0,021	0,18±0,032
Диаметр поверхностных пор, мкм	0,153±0,015	0,365±0,032
Концентрация пор, 10 ⁻⁴	2.139	3,348
Коэффициент трения: по пластмассе	0,42	0,38
по полированному	0,36	0,32