

**ПОДАВЛЕНИЕ ЗАХВАТА МАКРОЧАСТИЦ ПРИ ПУЛЬСИРУЮЩЕМ
СМЕЩЕНИИ ПОДЛОЖКИ В ПОКРЫТИЯХ НЕСТЕХИО-
МЕТРИЧЕСКОГО КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА ТИТАНА**

В. М. Шулаев, к. ф.-м. н., с. н. с.

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»

Для повышения коррозионной стойкости рабочей поверхности деталей машиностроения и тяжело нагруженного режущего и деформирующего инструмента наносят покрытия. Основная технология нанесения покрытий остается вакуумно-дуговое осаждение. Наиболее универсальным и экономичным покрытием является нитрид титана – TiN. В промышленной практике необходима воспроизводимость функциональных параметров покрытий нитрида титана. Проблема воспроизводимости в том числе связана с особенностями осаждения покрытий вакуумно-дуговым методом. Испарение титанового катода вакуумно-дуговым методом сопровождается эмиссией микро- и наночастиц попадающих в плазменный поток. В промышленных и исследовательских установках вакуумно-дугового осаждения нитридных покрытий типа «Булат», ННВ и др., отсутствуют средства борьбы с частицами капельной фазы. Попадание микро- и наночастиц титана на фронт осаждения нитридного покрытия происходит неконтролируемым образом в течение всего цикла процесса синтеза, что приводит к формированию неоднородных по химическому составу покрытий с худшими служебными характеристиками.

Одним из способов подавления захвата макрочастиц растущим покрытием связан с использованием аппаратных средств. В этом случае пытаются подавить эмиссию макрочастиц в вакуумно-дуговых источниках плазмы [1].

Подавление эмиссии макрочастиц (МЧ) приводит к частичному решению поставленной задачи. Магнитное фильтрование малоэффективно из-за сильного уменьшения скоростей осаждения и снижения производительности оборудования. По этой причине импульсное смещение, прикладываемое к подложке, привлекло пристальное внимание исследователей [2]. Оно позволяет пользоваться относительно простым оборудованием. Этот способ весьма перспективен по части улучшения качества покрытия, за счет существенного уменьшения количества МЧ в объеме покрытия [3-7].

Образцы сверхтвердых покрытий TiN ($H_c = 44$ ГПа) толщиной 7 мкм были получены с использованием модернизированной вакуумно-дуговой установки «Булат-6». Суть модернизации состояла в оснащении установки генератором высоковольтных импульсов отрицательного напряжения. В такой установке возможно осаждение TiN-покрытий как методом традиционного вакуумно-дугового осаждения, так и осаждением в пульсирующей плазме.

Испаряемый материал – титан марки ВТ1-0. Постоянный ток дуги составлял 85 А. Давление азота в камере было постоянным при величине 4×10^{-3} Торр ($5,32 \times 10^{-1}$ Па). Расстояние от испарителя до неподвижной подложки не превышало 250 мм. Температура подложки поддерживалась при 330°C. Материал подложки – нержавеющая сталь 12Х18Н10Т. Очистка поверхности

подложки проводилась путем бомбардировки ионами титана при приложенном постоянном потенциале смещения 1000 В в течение 5 минут.

В процессе осаждения на подложку подавали отрицательные импульсы напряжения длительностью 10 мкс с частотой 2 кГц при постоянном потенциале смещения 230 В.

Для исследования методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были приготовлены поперечные срезы образца с помощью фокусированных ионных пучков (ФИП) на установке Quanta 3D (FEI, Hillsboro, OR, США). Приготовление таких образцов традиционным методом поперечных срезов крайне затруднительно и требует длительного времени.

Приготовление образца с помощью ФИП проходило в следующем порядке. После нанесения защитного слоя углерода толщиной 0,1 мкм с помощью системы напуска газа в автоматическом режиме была вырезана пластина шириной 12 мкм, глубиной 8 мкм и толщиной 8 мкм. Затем она обрезалась с трех сторон. Был оставлен только небольшой мостик для поддержки пластины. Пластина приваривалась вольфрамом к игле манипулятора Kleindiek (Kleindiek Nanotechnik GmbH, Reutlingen, Germany). Затем извлекалась из образца и приваривалась вольфрамом к полукольцу с выступами (Omniprobe Inc, Dallas, США). После этого пластина была утонена в той же установке до толщины 0,05-0,07 мкм в центральной части. На последнем этапе утонения величина тока пучка ионов Ga⁺ составляла 12 pA.

Подготовленные таким способом образцы изучались в просвечивающем электронном микроскопе Теспаі G230ST TEM/STEM (FEI, Hillsboro, OR, США) при ускоряющем напряжении 300 кВ. В микроскопе установлена линза super twin (ST), характеризующаяся коэффициентом сферической аберрации 1,2 мм, что позволяет достичь разрешения по точкам 0,23 нм. Кроме этого микроскоп оборудован приставкой для сканирования и высокоугловым кольцевым детектором темного поля (High Angle Annular Dark Field – HAADF). Микрофрактография покрытий, подвергнутых разрушению изгибом с высокой скоростью нагружения при комнатной температуре, исследовалась на растровом электронном микроскопе Zeiss Ultra 55.

Рентгеноструктурные исследования проводили с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 в фильтрованном Cu-K α -излучении. По данным рентгеноструктурного анализа в процессе синтеза покрытий образуется однофазный нитрид титана (TiN) – соединения внедрения с базисной структурой типа B1 (NaCl) Следов присутствия металлического титана на рентгенограммах не выявлено. Образцы также визуально обнаруживали золотистую окраску, характерную для нитрида титана.

Микрофрактограмма системы «TiN покрытие–подложка», которая подвергнута разрушению изгибом, приведена на рисунке 1.

Вязкий излом (см. рис. 1, позиция 3) в зоне отрыва покрытия от подложки свидетельствует о высокой адгезионной прочности межфазной границы «покрытие–подложка». Отрыв покрытия, по-видимому, происходит в приграничной области между покрытием и поверхностью подложки через ее тело. Таким образом, высокая степень адгезии приводит в процессе разрушения системы «покрытие–подложка» к когезионному типу отрыва по пластически деформи-

руемому материалу подложки.

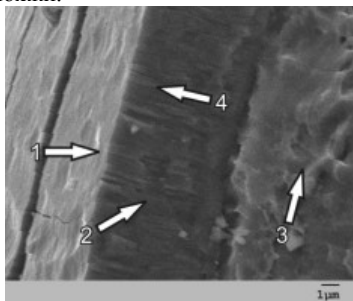


Рис. 1. Микрофрактограмма TiN покрытия, подвергнутого хрупкому разрушению. (Подложка – нержавеющая сталь 12X18Н10Т. Микрочастицы в покрытии не выявляются): 1 – поверхность покрытия; 2 – фрагмент межкристаллитного хрупкого излома покрытия; 3 – зона подложки из нержавеющей стали, где TiN покрытие отслоилось с образованием вязкого излома в материале подложки; 4 – направление роста покрытия.

Микрорельеф поверхности излома (см. рис. 1, позиция 2) свидетельствует о межкристаллитном распространении трещины при разрушении образца и столбчато-клиновидной форме его кристаллических зерен. На изломах покрытий и на их поверхности МЧ не выявляются. Осаждение TiN в пульсирующей плазме оказалось эффективным способом подавления захвата МЧ.

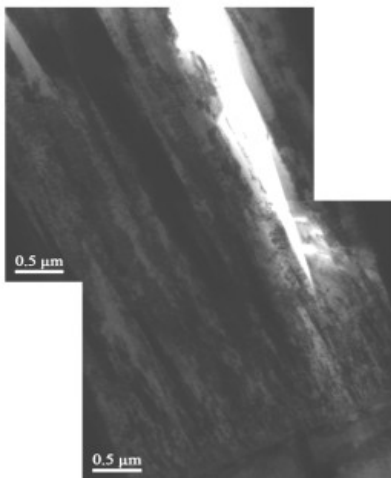


Рис. 2. Светлопольное ПЭМ изображение микроструктуры поперечного среза TiN покрытия, которое было утонено фокусированным ионным пучком. Микроструктура состоит из кристаллических зерен столбчато-клиновидной формы. Некоторые зерна прорастают на всю толщину от подложки до поверхности покрытия. МЧ в объеме покрытия не выявляются.

Более детальная информация о форме и линейных размерах зерен была получена от утоненных образцов поперечных срезов покрытий. Поперечный срез выполнялся в плоскости параллельной поверхности излома (см. рис. 1, позиция 2).

Светлопольное электронно-микроскопическое изображение микроструктуры утоненного фокусированным ионным пучком поперечного среза исследуемого образца покрытия приведено на рисунке 2. Микроструктура покрытия состоит из кристаллических зерен столбчато-клиновидной формы. Никаких следов макрочастиц в объеме образцов не выявлено.

Таким образом, результат проверки предположения, связанного с подавлением захвата МЧ под воздействием пульсирующего смещения, прикладываемого к подложке полностью подтвердился при синтезе сверхтвердых покрытий из TiN. Данный эффект открывает новые возможности не только в оптимизации существующих технологий вакуумно-дугового осаждения покрытий TiN, но и создание вакуумно-дуговых установок нового поколения.

Использованная литература

1. Аксёнов Д.С., Аксёнов И.И., Стрельницкий В.Е. Подавление эмиссии макрочастиц в вакуумно-дуговых источниках плазмы / Вопросы атомной науки и техники. Серия Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2007, № 6 (91), – С. 106-115.
2. Gyoqiang Lin, Yanhui Zhao, Huimei Guo, Dezhen Wang, Chuang Dong, Rongfang Huang and Lishi Wen. Experiments and theoretical explanation of droplet elimination phenomenon in pulsed-bias arc deposition // *J. Vac. Sci. Technol.- 2004.- A22(4).- P. 1218-1222.*
3. Olbrich W., Fessmann J., Kampschulte G., Ebberink J. Improved control of TiN coating properties using cathodic arc evaporation with a pulsed bias // *Surface and Coatings Technology.-1991.-Vol. 49, Issue 1-3.-P.258-262.*
4. Fessmann J., Olbrich W., Kampschulte G., Ebberink J. Cathodic arc deposition of TiN and Zr(C, N) at low substrate temperature using a pulsed bias voltage // *Materials Science and Engineering: A.-1991.-Vol. 140.-P.830-837.*
5. Anthony J. Perry, James R. Treglio, Albert F. Tian, Low-temperature deposition of titanium nitride // *Surface and Coatings Technology.-1995. Vol. 76-77.-P.815-820.*
6. Robert R. Aharonov, Manish Chhowalla, Suranjeeta Dhar, Raymond P. Fontana Factors affecting growth defect formation in cathodic arc evaporated coatings // *Surface and Coatings Technology.-1996. Vol. 82.-P.334-343.*
7. Huang M., Lin G., Zhao Y., Sun C., Wen L., Dong C. Macro-particle reduction mechanism in biased arc ion plating of TiN // *Surface and Coatings Technology.-2003.-Vol.-176.-P.109-114.*