

УДК 538.95.405

**Синтез наноструктурных покрытий
при одновременном распылении различных катодов**

Synthesis of nanostructured coverings sprayed at the same time various cathodes

Юров В.М., Ибраев Н.Х., Гученко С.А.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: exciton@list.ru)

Мақалада әр түрлі катодтарды бетке түсіре отырып, нанокұрылымдар жабындыларын синтездеудің нәтижелері келтірілген. Растрлы-электронды микроскоппен жабындылардың құрылымдары зерттелген. Олардың әр түрлі аймақтарына элементті талдау жүргізілген. Қатты ерітінді бетінде бірлік фазаларының түсіп қалған аймақтары анықталып, композитті жабындылардың түсіру жолдарын оңтайландыру жан-жақты талқыланған.

In work the results of research of the coverings received at simultaneous dispersion of various cathodes are submitted. Structure of coverings on a raster electronic microscope is researched. The element analysis of various sites of coverings is carried out. Sites of loss of separate phases on a background of a firm solution are found out. Questions of optimization of drawing of composite coverings are discussed.

Введение

В настоящее время наноструктуры находят широкое применение в качестве конструкционных и функциональных материалов. Приоритетными направлениями развития наноматериалов являются разработки нанокатализаторов, высокопрочных сплавов и соединений, материалов с особыми магнитными и электрическими свойствами и т.д. Большинство этих материалов изготавливаются в виде тонких пленок и покрытий.

В литературе рассмотрены разнообразные способы осаждения наноструктурированных пленок [1]. Однако большая часть работ посвящена традиционным методам нанесения пленок: осаждения из газовой фазы и плазмы.

В методе газофазного осаждения происходит подача в камеру летучих соединений металлов (в основном хлоридов) в смеси с водородом и добавками азота, метана или кислорода. При осаждении соединений необходимо поддерживать температуру на уровне одной трети температуры плавления этих соединений, зачастую выше 900 — 1100 К. В связи с этим метод газофазного осаждения мало пригоден для обработки многих конструкционных материалов.

Физические методы осаждения подразделяются на термические и ионно-плазменные. В первом случае происходит конденсация молекулярных или атомарных пучков материала, получаемых в результате резистивного, лазерного или электронно-лучевого нагрева. В силу тепловой природы процесса испарения энергия осаждаемых частиц не превышает 0,3 эВ, а степень ионизации практически равна нулю. Поэтому возможности термических методов ограничены, хотя и используются при получении многих полупроводниковых пленок.

Наиболее перспективны для получения наноструктурированных покрытий — вакуумные ионно-плазменные методы: магнетронного распыления, ионного и вакуумно-дугового осаждения. Это связано с тем, что кроме термического фактора появляются и другие — высокая степень ионизации, плотность

потока и энергия частиц. Качество покрытия можно регулировать путем изменения температуры подложки, давления рабочего газа, потенциала подложки и других технологических параметров [2].

Получение нанокompозитов с помощью ионно-плазменных методов требует осаждения на подложку многокомпонентных потоков. В большинстве случаев синтез покрытий сложного элементного состава реализуется путем послойного или одновременного осаждения на подложку в атмосфере реакционных газов потоков от ионных [3], магнетронных [4], вакуумно-дуговых [5] источников и их комбинаций [6].

Одна из ключевых проблем, которые следует решить при создании нанокompозиционных ионно-плазменных покрытий, — генерация многокомпонентных потоков, осаждаемых на подложку.

Основная идея настоящей работы заключается в следующем: для генерации многокомпонентных потоков ионов различных металлов, осаждаемых на подложку, мы используем многофазный композиционный катод на одной пушке вакуумной установки и однофазный катод из титана — на другой. В процессе одновременного распыления различных катодов ионы металлов перемешиваются в плазме и после осаждения формируют покрытие. Такой подход является «вынужденным», поскольку получение многофазных композиционных катодов с заданным числом компонент представляет собой сложную задачу, связанную с получением многокомпонентных сплавов, термодинамические свойства компонент которых могут значительно различаться.

В настоящее время получение композиционных катодов проводится методом порошковой металлургии. Однако этот метод имеет недостатки, связанные с большой анизотропией свойств катодов из-за использования высоких давлений при спекании порошков. Анизотропия свойств катодов приводит к неравномерному их распылению и ухудшает качество покрытия.

Образцы и методика эксперимента

При проведении экспериментов нами использовались композиционные катоды, полученные методом индукционного плавления на установке ИСЭ СО РАН (г. Томск), и титановые катоды марки ВТ-1-00 по ГОСТ 1908. В качестве инертной атмосферы использовался аргон газообразный по ГОСТу 10157-79, а в качестве реактивного газа — азот газообразный ВЧ по ГОСТу 9293-74. С помощью этих катодов наносились покрытия на ионно-плазменной установке ННВ-6.6И1 на стальную подложку при различных технологических режимах. Количественный анализ элементного состава покрытий проводился на электронном микроскопе JEOL JSM-5910 Казахского национального технического университета им. К.Сатпаева (г. Алматы).

Нами были проведены исследования микроструктуры покрытий с использованием композиционных катодов состава Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al , Zn-Al , Fe-Al , Zn-Cu-Al , Mn-Fe-Cu-Al и титана, полученных на электронном микроскопе JEOL JSM-5910, работающем в режиме вторичной электронной эмиссии.

Результаты экспериментов и их обсуждение

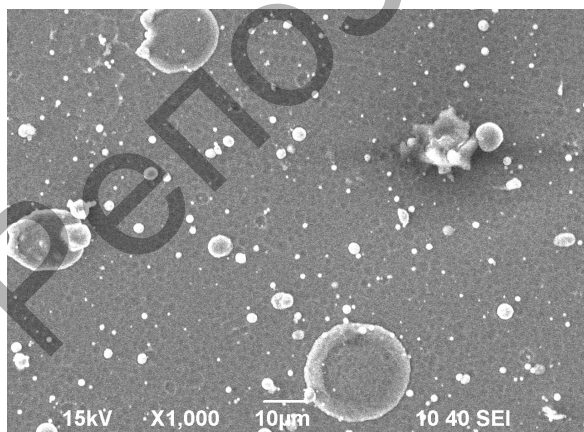


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение покрытия $\text{Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al} + \text{Ti}$ в среде аргона

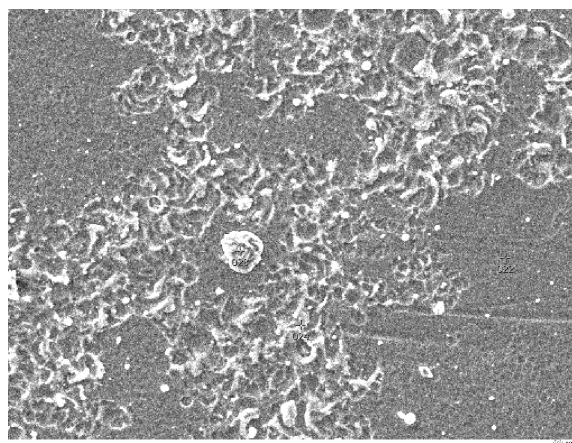


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение покрытия $\text{Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al} + \text{Ti}$ в среде азота

На рисунке 1 показано электронно-микроскопическое изображение покрытия Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al + Ti в среде аргона. Отчетливо видны зерна титана размером от 1 до 10 мкм в диаметре. Материалы с таким размером зерен принято называть крупнокристаллическими [1].

В таблице 1 представлены результаты количественного РФЭС-анализа, из которых следует, что содержание Mn, Si, Cu и Al менее 1 масс. %. В среде азота структура покрытия резко изменяется (рис. 2) благодаря образованию нитрида титана. В этом случае средний размер зерен составляет 100–150 нм. Такие покрытия называют субмикрокристаллическими [1].

В таблице 2 представлены результаты количественного РФЭС-анализа покрытия Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al + Ti в среде азота в различных точках поверхности, из которых следует, что содержание хрома, титана и азота близки между собой. Это говорит о том, что помимо образования нитрида титана идет процесс образования и нитрида хрома. Из рисунка 2 видно, что микрокристаллиты нитридов титана и хрома имеют преимущественную ориентацию (предположительно в направлении (200)), что также отлично от сферической симметрии микрокристаллитов чистого титана (рис. 1).

Различие двух типов покрытий (рис. 1 и 2) обусловлено различием в поверхностном натяжении σ частиц титана и нитрида титана. По нашим данным $\sigma_{Ti} = 1,933 \text{ Дж/м}^2$, а $\sigma_{TiN} = 0,475 \text{ Дж/м}^2$, т.е. поверхностное натяжение титана почти в 5 раз больше, чем для нитрида титана. Это и приводит к образованию сферических кристаллитов титана. Поскольку коэффициент сухого трения (без смазки) $k \sim \sigma$, то покрытие с титаном можно считать фрикционным, а покрытие с нитридом титана — антифрикционным.

Таблица 1

Результаты количественного анализа покрытия Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al + Ti в среде аргона в различных точках поверхности

001				002					
Element (keV)	Mass%	Error%	Atom%	Element (keV)	Mass%	Error%	Atom%		
Ti K	4.508	49.45	0.25	52.24	C K	0.277	7.96	0.04	26.69
Cr K	5.411	42.59	0.45	41.45	Ti K	4.508	48.80	0.24	41.03
Fe K	6.398	5.89	0.62	5.33	Cr K	5.411	40.24	0.43	31.16
Ag L	2.983	2.07	0.34	0.97	Ag L	2.983	3.01	0.33	1.12
Total	100.00		100.00	Total	100.00		100.00		
003				004					
Element (keV)	Mass%	Error%	Atom%	Element (keV)	Mass%	Error%	Atom%		
C K	0.277	7.17	0.05	23.81	C K	0.277	3.96	0.05	14.56
Ti K	4.508	78.97	0.29	65.72	Ti K	4.508	54.75	0.26	50.50
Cr K	5.411	11.16	0.52	8.55	Cr K	5.411	38.81	0.47	32.98
Fe K	*6.398	2.70	0.69	1.92	Fe K	6.398	2.48	0.65	1.96
Total	100.00		100.00	Total	100.00		100.00		

Таблица 2

Результаты количественного анализа покрытия Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al + Ti в среде азота в различных точках поверхности

022				023					
Element (keV)	Mass%	Error%	Atom%	Element (keV)	Mass%	Error%	Atom%		
C K	0.277	10.07	0.04	20.74	C K	0.277	8.44	0.05	17.89
N K	0.392	27.20	0.19	48.04	N K	0.392	26.93	0.20	48.94
Ti K	4.508	33.90	0.26	17.51	Ti K	4.508	36.46	0.29	19.38
Cr K	5.411	28.83	0.45	13.72	Cr K	5.411	28.16	0.50	13.79
Total	100.00		100.00	Total	100.00		100.00		
024									
Element (keV)	Mass%	Error%	Atom%						
C K	0.277	9.31	0.04	18.52					
N K	0.392	30.84	0.18	52.62					
Ti K	4.508	34.69	0.25	17.31					
Cr K	5.411	25.16	0.45	11.56					
Total	100.00		100.00						

Структуру покрытия можно изменить, используя ионную бомбардировку. На рисунках 3 и 4 показаны электронно-микроскопическое изображение и РФЭС покрытия $\text{Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al} + \text{Ti}$ в среде аргона после ионной бомбардировки. Облучение покрытий ионами аргона проводилось с помощью многоамперного источника ионов с полым катодом на установке ННВ-6.6 И1. Ток в дуге составлял 1 А, а потенциал на подложке поддерживался равным 300 В. В этом случае размер зерен менее 100 нм и подобную структуру принято называть нанокристаллической [1].

Основное влияние ионной бомбардировки на свойства покрытий осуществляется на стадии их зарождения вследствие релаксации напряжений в области ионного удара и перестройки кристаллической структуры. При этом происходит дробление зерен «выпавшей» фазы вследствие ее относительно слабой связи с основной массой покрытия. Важную роль также играет подвижность адатомов на поверхности (поверхностная диффузия), которая усиливается при низкоэнергетической бомбардировке растущей пленки ионами инертного газа. Увеличить эффект дробления зерен можно увеличением либо энергии потока ионов, либо плотности тока ионов. Одновременно с дроблением идет и обратный процесс их коагуляции. В результате этих двух процессов устанавливается равновесное количество центров зародышеобразования пленки, на которое можно влиять, изменяя параметры ионного облучения.

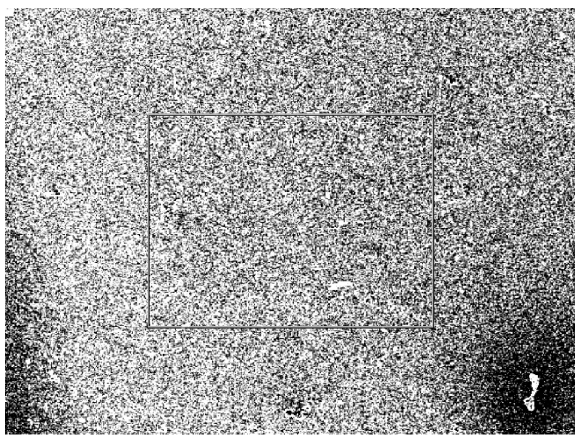


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение покрытия $\text{Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al} + \text{Ti}$ в среде аргона после ионной бомбардировки

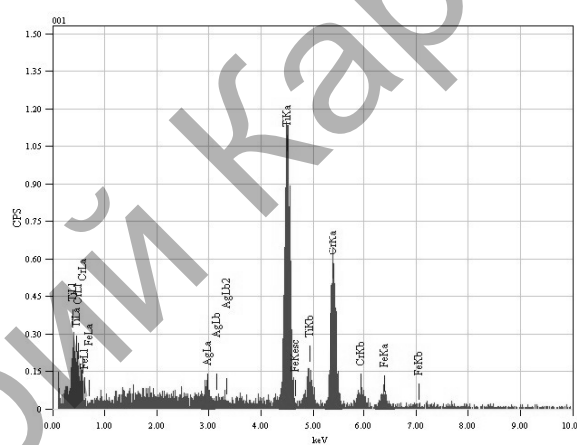


Рис. 4. РФЭС покрытия $\text{Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al} + \text{Ti}$ в среде аргона после ионной бомбардировки

В случае бинарных катодов ситуация несколько иная (рис. 7–10). Средний размер титановой фазы в покрытии $\text{Fe-Al} + \text{Ti}$ в среде аргона меньше, чем в покрытии $\text{Cr-Mn-Si-Cu-Fe-Al} + \text{Ti}$. В среде азота также наблюдаются меньшие размеры кристаллитов нитрида титана. Покрытие Fe-Al без титана соответствует основной массе покрытия $\text{Fe-Al} + \text{Ti}$ (рис. 5, 6). В целом закономерность формирования сферических кристаллитов титана такая же, как и в предыдущем случае.

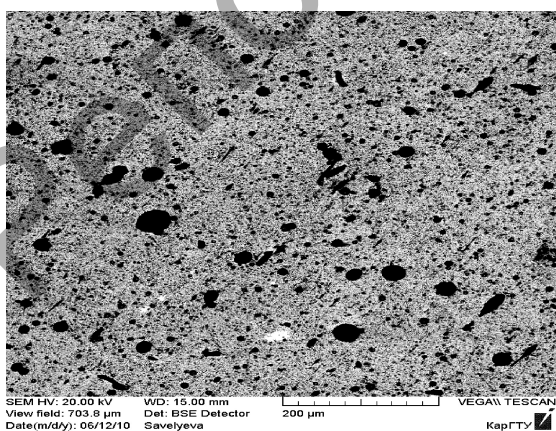


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение покрытия Fe-Al без титана

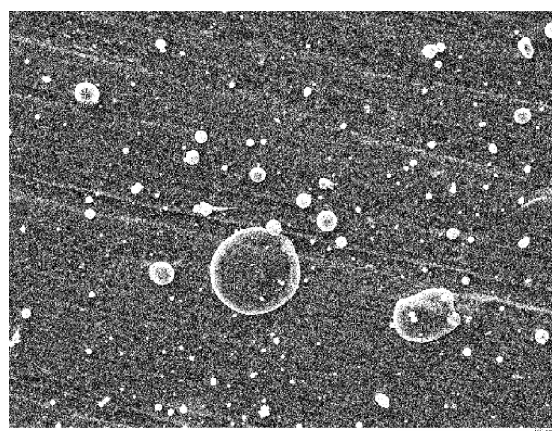


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение покрытия $\text{Fe-Al} + \text{Ti}$ в среде аргона

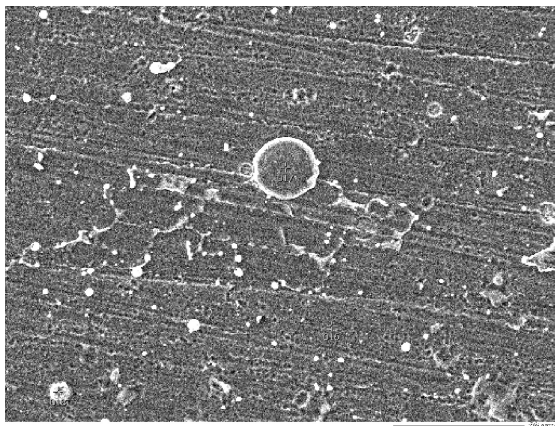


Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение покрытия Fe-Al + Ti в среде азота

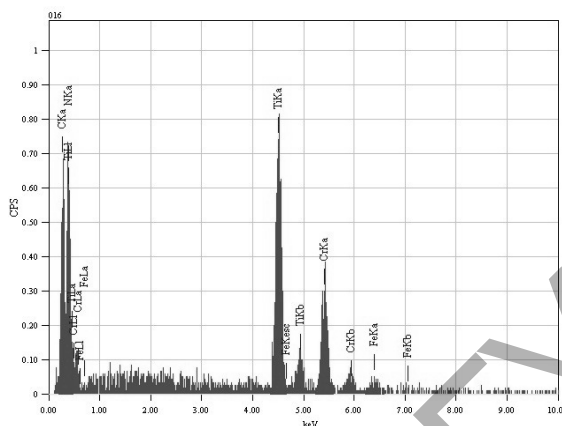


Рис. 8. РФЭС покрытия Fe-Al + Ti в среде азота

Для покрытия Zn-Al + Ti наблюдаются большие размеры зерен кристаллитов (рис. 9–10). В целом структура покрытий Fe-Al и Zn-Al в наномасштабе существенно различна (рис. 11 и 12). В первом случае наблюдается незамкнутая диссипативная структура, а во втором — глобулярная структура.

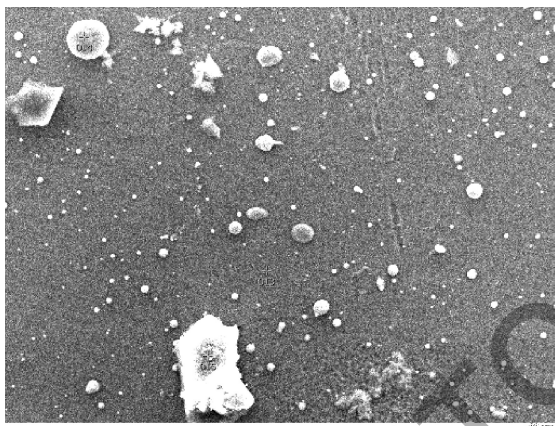


Рис. 9. Электронно-микроскопическое изображение покрытия Zn-Al + Ti в среде аргона

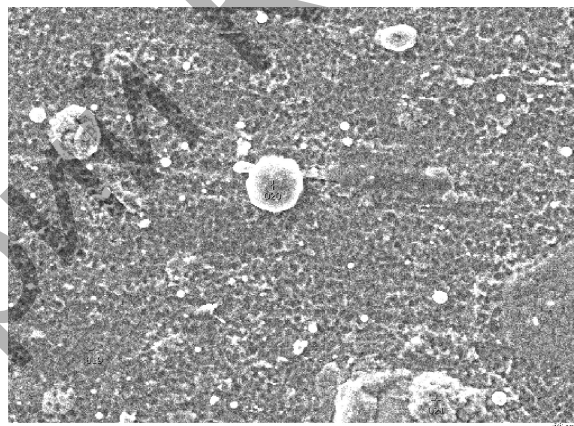


Рис. 10. Электронно-микроскопическое изображение покрытия Zn-Al + Ti в среде азота

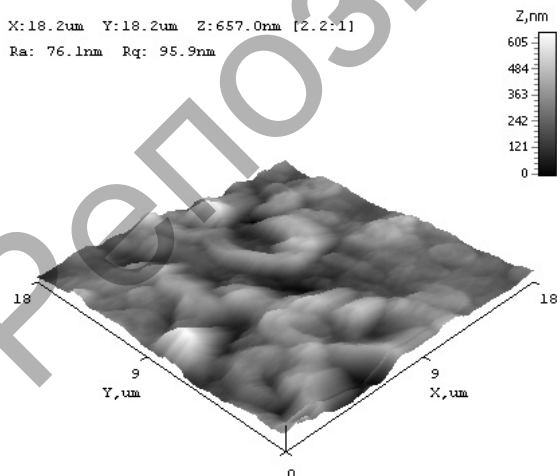


Рис. 11. АСМ изображение поверхности покрытия Fe-Al

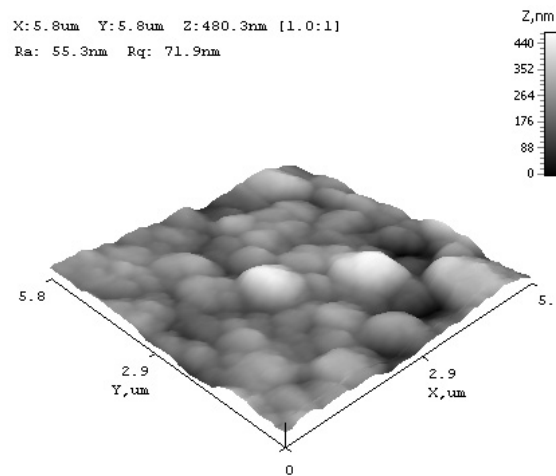


Рис. 12. АСМ изображение поверхности покрытия Zn-Al

Как известно, работа образования критического зародыша сферической формы выражается как функция переохлаждения ΔT :

$$W = \Delta F_{кр} = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{M}{\rho} \right)^2 \frac{\sigma^3 T_0^2}{q^2 (\Delta T)^2},$$

где M — молекулярный вес; ρ — плотность зародыша; q — теплота плавления; T_0 — равновесная температура двух фаз бесконечно большого радиуса.

Из последнего выражения следует, что работа образования глобулы пропорциональна кубу поверхностного натяжения. В таблице 3 приведены полученные нами значения поверхностного натяжения металлов в твердой фазе.

Т а б л и ц а 3

Поверхностное натяжение металлов в твердой фазе

Металл	σ_t , эрг/см ²	Металл	σ_t , эрг/см ²
Свинец	100	Серебро	375
Олово	177	Золото	336
Железо	612	Медь	531
Алюминий	279	Никель	795
Кобальт	702	Платина	624

Поскольку в системе Fe–Al алюминий выступает в роли легирующей добавки, то на процесс формирования структуры покрытия основное влияние будет оказывать железо. В системе Zn–Al легирующей примесью является цинк. Из таблицы 3 следует, что величины поверхностного натяжения железа и алюминия отличаются более чем в 2 раза. Это и обусловило резкое различие в структуре формируемых покрытий.

Ионная бомбардировка покрытий Fe–Al + Ti и Zn–Al + Ti не приводит к размельчению зерновой структуры, как это наблюдается для покрытия Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al + Ti. Это связано с тем, что ионное облучение слабо влияет на покрытия Fe–Al и Zn–Al. Это хорошо видно из рисунков 13 и 14.

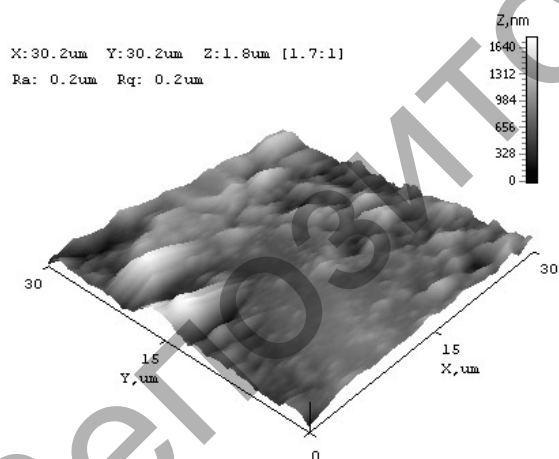


Рис. 13. АСМ изображение поверхности покрытия Fe–Al после облучения ионами аргона

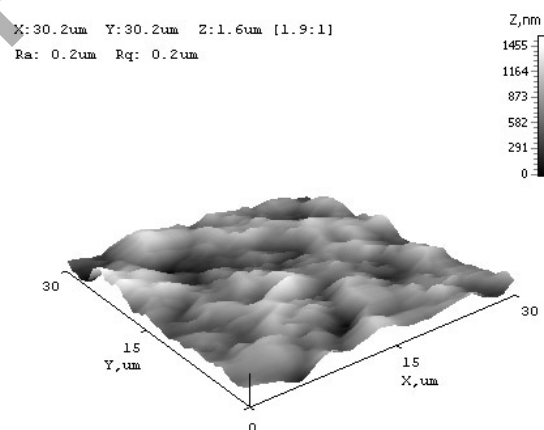


Рис. 14. АСМ изображение поверхности покрытия Zn–Al после облучения ионами аргона

Радиационная стойкость покрытия Zn–Al связывается нами с его ярко выраженной глобулярной структурой (рис. 14). Наличие такой системы «шаров» приводит к упругому рассеянию ионов аргона, так что локальная деформация оказывается незначительной. Это находит свое отражение в поведении модуля Юнга, который не изменяется в процессе облучения и параметре шероховатости.

Радиационная стойкость покрытия Fe–Al связана с неупорядоченностью ее структуры. Наличие сильной «аморфизации» покрытия делает ее радиационно нечувствительной.

Физические свойства металлического покрытия в значительной мере определяются средним размером зерен. Наилучшим механическим свойствам почти всегда соответствует мелкозернистая структура, как, например, на рисунке 3. Действительно, проведенные нами предварительные измерения микротвердости покрытия Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al + Ti показали значение микротвердости около 70 ГПа. Это значительно превышает значение микротвердости традиционных нитрид-титановых покрытий (около 20 ГПа) и не так сильно отличается от микротвердости алмаза (100 ГПа). Таким образом, полученное нами покрытие можно отнести к сверхтвердым. Практическое использование полученного результата обусловлено необходимостью упрочнения инструментальных сталей режущего инструмента, сверл, вырубных штампов и т.д., качество которых в последние годы заметно снизилось. Производственные испытания покрытий Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al + Ti начаты на Карагандинском турбомеханическом заводе.

Покрытие Zn–Al + Ti, имеющее глобулярную структуру, обладает неплохими антифрикционными свойствами (коэффициент сухого трения в паре Zn–Al + Ti и TiN составляет около 0,1). Предварительные эксперименты с плунжерной парой топливной аппаратуры автомобиля «КамАЗ» показали неплохие результаты. Твердое покрытие TiN на одном плунжере как бы «катается» по системе шаров второго плунжера с покрытием Zn–Al + Ti.

Необходимо отметить, что уменьшение толщины покрытия до наноразмеров сильно влияет на термическую и временную стабильность их свойств. Так, например, в работе [7] показано, что в наноструктурированных многослойных пленках TiN–ZrN релаксационные процессы протекают даже при комнатной температуре, что проявлялось в значительном снижении твердости после длительного хранения. Низкой стабильностью обладают и однослойные наноструктурированные конденсаты, полученные в условиях ионной бомбардировки. Ионная бомбардировка приводит не только к измельчению зерна, но и к увеличению плотности дефектов (дислокаций и т.п.), формированию сжимающих напряжений [8].

Заключение

В технологическом аспекте ионная бомбардировка покрытия требует дополнительного оборудования (источник ионов), а в экономическом — дополнительных затрат, приводящих к удорожанию изделия. Однако, как это показано нами на примере покрытия Cr–Mn–Si–Cu–Fe–Al + Ti, иногда такие затраты компенсируются существенным повышением износостойкости и увеличением срока службы инструмента. Напротив, в случае покрытия Zn–Al + Ti нет необходимости в ионной бомбардировке ввиду радиационной стойкости последнего.

Взаимодействие с твердой поверхностью осаждаемых атомов (ионов) и образование кластеров металлов на поверхности (зерновая структура) — сложное явление. Процесс зависит от свойств поверхности и энергии осаждаемых частиц. А свойства поверхности, так же как и малых частиц, определяются, как показано нами выше, их поверхностным натяжением.

References

1. *Reshetnjak E.N., Strelmitsky V.E.* Synthesis of strengthening nanostructural coverings // Questions of a nuclear science and technics. — 2008. — № 2. — P. 119–130.
2. *Jurov V.M., Vertjagina E.N., Guchenko S.A. et al.* Influence of technological parametres on properties of composite coverings Mn–Fe–Cu–Al 1 // The Vestnik of development of science and education. — 2011. — № 2. — P. 18–23.
3. *Watanabe H., Sato Y., Nie C. et al.* The mechanical properties and microstructure of Ti–Si–N nanocomposite films by ion plating // Surf. and Coat. Technol. — 2003. — Vol. 169–170. — P. 452–455.
4. *Carvalho S., Ribeiro E., Rebouta L. et al.* Effect of morphology and structure on the elastic behavior of (Ti, Si, Al) N nanocomposites // Surf. and Coat. Technol. — 2003. — Vol. 174–175. — P. 984–991.
5. *Flink A., Larson T., Sjolen J. et al.* Influence of Si on the microstructure of arc evaporated (Ti, Si) N thin films; evidence for cubic solid solutions and their thermal stability // Surf. and Coat. Technol. — 2005. — Vol. 200. — P. 1535–1542.
6. *Li Z.G., Mori M., Miyake S. et al.* Structure and properties of Ti–Si–N films prepared by ISP assisted magnetron sputtering // Surf. and Coat. Technol. — 2005. — Vol. 193. — P. 345–349.
7. *Andrievsky R.A., Glezer A.M.* Dimensional effects in nanocrystals materials. Part. 1. Features of structure. Thermodynamics. Phase balance. The kinetic phenomena // Physics of metals and metallurgical science. — 1999. — Vol. 88. — № 1. — P. 50–73.
8. *Veprék S., Veprék-Heiman M., Karvankova P., Prochazka J.* Different approaches to superhard coatings and nanocomposites // Thin Solid Films. — 2005. — Vol. 476. — P. 1–29.