

06

Микроструктура и стойкость к облучению ионами Au⁻ многоэлементного наноструктурного покрытия (TiZrHfVNbTa)N

© А.Д. Погребняк¹, И.В. Якущенко¹, О.В. Бондар¹, О.В. Соболев²,
В.М. Береснев³, К. Oyoshi⁴, Н. Atekura⁴, Y. Takeda⁴

¹ Сумский государственный университет, 40007 Сумы, Украина

² Национальный технический университет

„Харьковский политехнический институт“, 61002 Харьков, Украина

³ Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, 61022

Харьков, Украина

⁴ National Institute for Material Science (NIMS), 305-0003 Tsukuba, Japan

E-mail: alexp@i.ua

Поступило в Редакцию 11 июня 2015 г.

В результате осаждения наноструктурного многокомпонентного покрытия (TiZrHfVNbTa)N обнаружено формирование фазы с ГЦК-решеткой структурного типа NaCl. Увеличение давления приводит к изменению преимущественной ориентации роста кристаллитов от перпендикулярной плоскости роста оси [100] к [111]. Имплантация отрицательных ионов Au⁻ дозой $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ и концентрацией 2.1 at.% приводит к формированию разупорядоченной поликристаллической структуры без преимущественной ориентации ГЦК-фазы, уменьшает размер нанокристаллитов с 8 до 1–3 nm в слое глубиной до 30–35 nm и увеличивает нанотвердость до 33.0 GPa. Большое различие атомных радиусов тугоплавких металлов и уменьшение размеров нанозерен в покрытии способствуют формированию высокой твердости 51 GPa.

Последнее десятилетие характеризуется разработкой нового класса высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), состоящих, как минимум, из 5 основных элементов с атомной концентрацией от 5 до 35%. Основная особенность ВЭС заключается в том, что в них формируется однофазный стабильный твердый раствор замещения, преимущественно с ГЦК- или ОЦК-решеткой, который одновременно является термодинамически устойчивым и высокопрочным [1–3]. Получение нитридов или карбидов

из ВЭС также является весьма актуальной задачей, поскольку они характеризуются более высокой устойчивостью к окислению, сопротивлению износу, коррозионной стойкостью, высокой твердостью наряду с хорошей пластичностью по сравнению с „чистыми“ ВЭС. Задача выяснения пределов стойкости к имплантации осажденных из ВЭС нитридов также имеет большое научно-практическое значение, для чего нами были выбраны отрицательные ионы Au^- дозой до $1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ с кинетической энергией 60 keV. Такой выбор обоснован тем, что большинство элементов исследуемого высокоэнтропийного покрытия (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta) не взаимодействуют с золотом с образованием интерметаллидов. Таким образом, целью данной работы было исследование микроструктуры и механических свойств многокомпонентных нитридных покрытий и их стойкости к облучению ионами.

Измерения фазового состава покрытий проводились при помощи рентгеновских дифрактометров ДРОН-3М в излучении $\text{CrK}\alpha$ и RINT-2500 V. Для анализа элементного состава использовались два метода: микроанализ с помощью EDX на РЭМ JEOL-7000F (Japan), а также SIMS-анализ с помощью времяпролетного спектрометра (ULVAC-PHI TRIFT V nanoTOF, Physical Electronics, Inc., Japan). Для исследования поверхности многокомпонентных покрытий, их элементного состава и распределения элементов по поверхности покрытий также использовался РЭМ с энергодисперсионным спектрометром JSM-6010 LA, (JEOL, Japan). Измерения микротвердости производились на приборе REVETEST (Switzerland), а нанотвердость и модуль упругости исследовались в динамическом режиме на Triboindenter TI-950 (HYSITRON Inc.).

Покрытия получали методами вакуумно-дугового осаждения в импульсном режиме [4] при испарении мишени из высокоэнтропийного сплава TiZrHfVNbTa в среде реактивного газа азота с целью усиления энергии ионно-плазменного потока в момент осаждения и улучшения адгезии покрытия к подложке для получения более дисперсной структуры покрытия. Покрытия толщиной до $8 \mu\text{m}$ осаждались на стальные диски диаметром 45 mm и толщиной 4 mm. Параметры осаждения выбраны на основе исследования подобных покрытий [5,6], P_N — давление азотной атмосферы при осаждении. Отрицательные ионы Au^- генерировались Cs-ассистированным источником тяжелых ионов плазменно-распыляемого типа [7,8]. Повышение давления приводит к значительному увеличению концентрации азота в составе покрытия

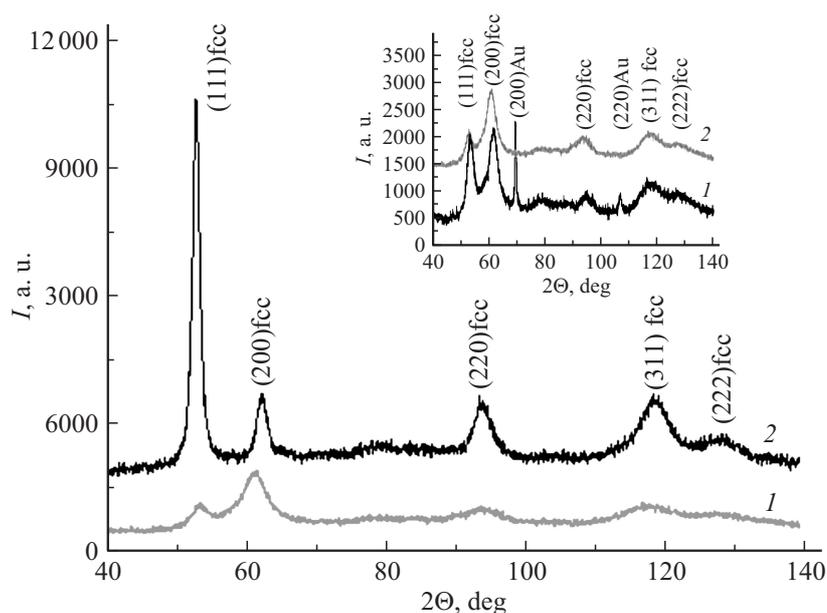


Рис. 1. Участки дифракционных спектров покрытий системы $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$, полученных при разном $P_N = 3 \cdot 10^{-4}$ Торр (1), $P_N = 3 \cdot 10^{-3}$ Торр (2). На вставке — спектры, полученные при $P_N = 3 \cdot 10^{-4}$ Торр после облучения отрицательными ионами Au^- при малом угле падения 2° (1) и при большом постоянном угле падения 10° (2).

и к уменьшению содержания таких элементов, как Ti, Nb, V, т.е. к изменению концентрации элементов в покрытии в сравнении с составом литого катода. Результаты исследований EDS, RBS и PIXE показали, что концентрация золота составляет 2.1–2.2 at.%, при проективной длине пробега ионов Au^- $R_p \approx 34$ nm.

На рис. 1 представлены XRD-спектры высокоэнтропийных покрытий, полученных при различных давлениях азота в процессе осаждения. В качестве основной кристаллической фазы формируется фаза с ГЦК-решеткой, что характерно для структуры нитрида многоэлементного сплава. Средний размер кристаллитов ГЦК-фазы в покрытиях при низком давлении $3 \cdot 10^{-4}$ Торр, определенный по уравнению Шеррера,

составляет около 8 nm, при этом формируется преимущественная ориентация роста кристаллитов с плоскостью (200) параллельной поверхности (ось текстуры [100] перпендикулярна плоскости поверхности). Спектр 2 на рис. 1, соответствующий покрытию, полученному при сравнительно высоком давлении $3 \cdot 10^{-3}$ Torr, имеет принципиальное отличие в виде появления преимущественной ориентации плоскости (111), параллельной поверхности роста, что проявляется в виде существенного увеличения относительной интенсивности пиков от соответствующей плоскости. Средний размер кристаллитов ГЦК-фазы покрытия, осажденного при высоком давлении, значительно увеличивается и составляет уже 17–20 nm.

Для изучения эффекта имплантации ионов Au^+ использовалось излучение $\text{CrK}\alpha$ с длиной волны 0.2285 nm, при котором глубина информативного слоя в случае угла падения в 2° составляет около 70 nm (что сравнимо с глубиной проективного пробега $R_p \approx 34$ nm). На вставке на рис. 1 представлены дифракционные спектры, снятые при угле падения 10° , что дает информацию об объеме материала толщиной 0.5 μm , и 2° , что дает информацию о состоянии поверхностного слоя толщиной до 70 nm. В приповерхностной области ионная имплантация отрицательных ионов Au^- приводит к наибольшему разупорядочению и формированию поликристаллической структуры без преимущественной ориентации, появляются пики, соответствующие плоскостям имплантированного золота. Сравнение размеров кристаллитов показывает, что с уменьшением глубины информативного слоя средний размер кристаллитов уменьшается от 7.2 nm при глубине до 0.5 μm и до 3 nm и меньше в имплантированном слое.

На рис. 2 представлены зависимости нанотвердости и приведенного модуля упругости от глубины проникновения пирамидки Берковича [3,5] в образец № 6 при динамическом вдавливании, нагрузка на индентор изменялась от 500 до 10000 μN . В имплантированном слое толщиной 30–35 nm наблюдается увеличение нанотвердости почти до 33 GPa с постепенным выходом на горизонтальную линию до глубины проникновения 80 nm, а увеличение индекса пластичности в имплантируемой области $H/E \geq 0.1$ указывает на превосходную стойкость к износу. Имплантация тяжелых ионов Au^+ приводит к повышению твердости почти на 15–20% и превышению индекса пластичности значения 0.1, что коррелирует с [9]. Значения твердости по Виккерсу выше, чем нанотвердость и модуль упругости для покрытий из нитридов ВЭС,

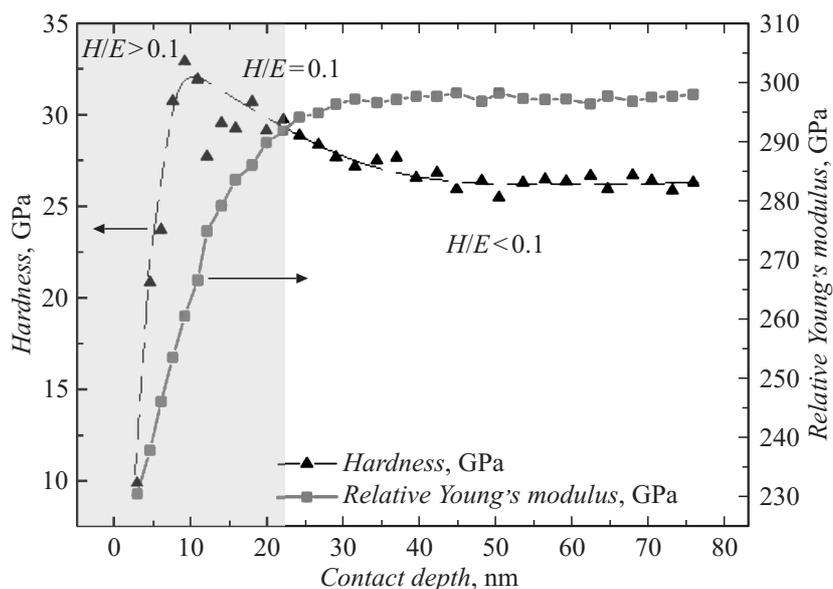


Рис. 2. Зависимости нанотвердости и приведенного модуля упругости от глубины проникновения индентора в образец № 6.

поскольку наноиндентирование проводится в динамическом режиме, а твердость по Виккерсу определяется в статическом.

Хорошо известно, что ионы Au^- имеют высокий коэффициент распыления [7,8], в этой связи происходит частичное распыление атомов N с поверхности из-за их более слабой связи, а также образование дефектов [9–14] — петель вакансионного и междоузельного типа. Имплантированные ионы Au^- в покрытие формируют нанокристаллиты „шаровой“ формы размерами в несколько нанометров, как это было показано при имплантации ионов Cu^- , Au^- в SiO_2 в [9]. В наноструктурном покрытии эффективность рекомбинации точечных дефектов увеличивается вблизи каскадов или внутри них из-за близости интерфейсов (границ раздела нанозерен, двойных или тройных стыков нанозерен) [12]. Кроме того, в процессе имплантации тяжелыми ионами увеличивается объемная доля границ счет измельчения нанозерен от 8 до 5 nm и менее, благодаря чему происходит формирование раз-

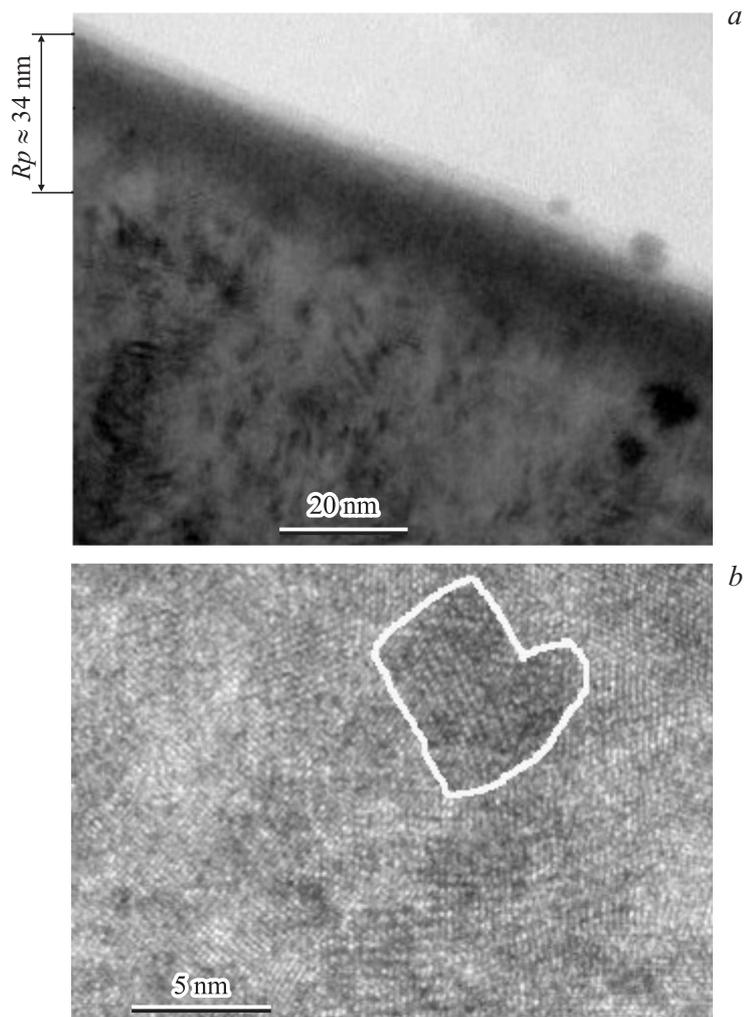


Рис. 3. ТЕМ-изображения сечений покрытия $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$: *a* — приповерхностный слой с обозначенной глубиной имплантации; *b* — участок покрытия, расположенный на глубине порядка 50 нм.

порядоченной поликристаллической структуры без преимущественной ориентации ГЦК-фазы. Таким образом, полученные наноструктурные покрытия обладают заметно большей стойкостью к облучению ионами Au^+ по сравнению с монокристаллами и поликристаллами.

На рис. 3, *a* представлен элемент сечения покрытия из $(\text{TiZrHfNbVTa})\text{N}$, имплантированного ионами Au^+ . Поверхностный слой до глубины $R_p \approx 34 \text{ nm}$ разупорядочен и имеет поликристаллическую структуру, близкую к аморфно-нанокристаллической. Ниже этого слоя находится нанокристаллическая структура с размером нанозерен около 7 nm (рис. 3, *b*). Белой линией выделено нанозерно размером около 7 nm , расположенное на глубине чуть ниже глубины имплантации. В то же время можно сказать, что в слое, подвергшемся имплантации, размеры нанозерен существенно уменьшаются и достигают значений $\approx (0.8-1) \text{ nm}$.

Исследуемые нитридные высокоэнтропийные наноструктурные покрытия $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{N}$ демонстрируют высокую твердость (51 GPa), а их нанотвердость достигает значений 33.0 GPa .

Работа выполнялась в рамках двух бюджетных программ № 0112U001382 и № 0113U000137, а также международной программы научного сотрудничества в рамках Министерства образования и науки Украины № 514 (между СумГУ и NIMS, Tsukuba, Japan).

Список литературы

- [1] Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. // Prog. Mater. Sci. 2014. V. 61. P. 1–93.
- [2] Murty B.S., Yeh Jien-Wei, Ranganathan S. // High-Entropy Alloys. Butterworth-Heinemann. 2014. P. 218.
- [3] Погребняк А.Д., Багдасарян А.А., Якущенко И.В., Береснев В.М. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 11. С. 1–35. [Pogrebnyak A.D., Bagdasaryan A.A., Yakushchenko I.V., Beresnev V.M. // Russian Chem. Rev. 2014. V. 83. N 11. P. 1–35].
- [4] Pogrebnyak A.D., Eyidi D., Abadias G., Bondar O.V., Beresnev V.M., Sobol O.V. // Int. J. Ref. Met. Hard Mater. 2015. V. 48. P. 222–228.
- [5] Feng X., Tang G., Ma X., Sun M., Wang L. // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B. 2013. V. 301. P. 29–35.

- [6] Pogrebnyak A.D., Yakushchenko I.V., Bagdasaryan A.A., Bondar O.V., Krause-Rehberg R., Abadias G., Chartier P., Oyoshi K., Takeda Y., Beresnev V.M., Sobol O.V. // *Mater. Chem. Phys.* 2014. V. 147. Iss. 3. P. 1079–1091.
- [7] Комаров Ф.Ф. Ионная имплантация в металлы. М.: Металлургия, 1990. 216 с.
- [8] Kishimoto N., Gritsyna V.T., Takeda Y., Lee C.G. // *J. Surf. Sci.* 1998. V. 4. P. 220–225.
- [9] Ivashchenko V., Veprek S., Pogrebnyak A., Postolnyi B. // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2014. V. 15. Iss. 2. Art. N 025007.
- [10] Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C.R., Braic M. // *Surf. Coat. Technol.* 2012. V. 211. P. 117–121.
- [11] Chang S.-Y., Lin S.-Y., Huang Y.-C., Wu C.-L. // *Surf. Coat. Technol.* 2010. V. 204. Iss. 20. P. 3307–3314.
- [12] Tsai D.-C., Huang Y.-L., Lin S.-R., Liang S.-C., Shieu F.-S. // *Appl. Surf. Sci.* 2010. V. 257. Iss. 4. P. 1361–1367.
- [13] Chang Z.-C., Tsai D.-C., Chen E.-C. // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2015. V. 39. Iss. 1. P. 30–39.
- [14] Meng F., Baker I // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 645. P. 376–381.