

Возможности структурной инженерии в многослойных вакуумно-дуговых ZrN/CrN-покрытиях путем изменения толщины нанослоев и подачи потенциала смещения

© О.В. Соболев,¹ А.А. Андреев,² В.Ф. Горбань,³ В.А. Столбовой,² А.А. Мейлехов,¹ А.А. Постельник¹

¹ Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“, 61002 Харьков, Украина

² Национальный научный центр „Харьковский физико-технический институт“, 61108 Харьков, Украина

³ Институт проблем материаловедения НАН Украины, 03680 Киев, Украина
e-mail: sool@kpi.kharkov.ua

(Поступило в Редакцию 6 ноября 2015 г.)

Установлена возможность достижения сверхтвёрдого состояния в многослойных вакуумно-дуговых покрытиях ZrN/CrN с толщиной слоев около 20 нм. Показано, что использование для структурной инженерии постоянного отрицательного потенциала при осаждении приводит к формированию твердых растворов из-за межграницного перемешивания. Твёрдость таких систем не превышает 30 ГПа. Использование импульсного высоковольтного потенциала смещения при котором наблюдается упорядочение атомов, стимулированное повышенной подвижностью, позволяет уменьшить межграницное перемешивание и достичь эффект повышенной твёрдости (до 42 ГПа) при нанометровых толщинах слоев.

В последнее время большое внимание уделяется разработке наноструктурных материалов с высокими функциональными механическими свойствами [1]. Недавние исследования показали, что высокие механические свойства, такие как сверхтвёрдость, износостойкость и коррозионная стойкость, могут быть достигнуты с помощью создания наноструктурированной многослойной конструкции [2,3]. Это делает наноструктурированные многослойные системы достаточно привлекательными для различного практического использования.

Система ZrN–CrN при многослойном построении в виде нанотолщинных чередующихся слоев может объединить в себе высокие свойства ZrN — твёрдость и радиационную стойкость — с лучшими качествами CrN — стойкостью к окислению и износостойкостью.

Однако для достижения высоких функциональных свойств нитридных покрытий необходимо, как показали проведенные ранее исследования [4–8], использовать режимы, обеспечивающие формирование соответствующих монослойных фаз стехиометрического (или близкого к нему по содержанию азота) состава.

В этой связи наиболее важными физико-технологическими параметрами, определяющими возможности структурной инженерии и достижения таким образом необходимых функциональных свойств, является помимо толщины слоев в периоде и давления азотной атмосферы (при реактивном методе получения) также и энергетический фактор, определяемый величиной подаваемого потенциала смещения при осаждении. При этом важность такого параметра, как толщина слоев, возрастает в случае относительно невысокой энергии связи, как, например, в Cr–N. В этом случае наличие тонких нанометровых слоев в значительной степени

ослабляет внутрислойные связи между металлом и азотом и повышает вклад поверхностных связей. Последние в случае многослойных систем, получаемых на установках поворотного типа (путем вращения от одного катода к другому при формировании слоев), могут приводить к значительному деазотированию в процессе взаимодействия с остаточными газами при поворотном перемещении.

Поэтому в настоящей работе ставилась задача провести анализ влияния толщины слоев при разной величине и форме подаваемого потенциала смещения на фазовый состав и свойства многослойной системы ZrN–CrN с числом двуслойных периодов, обеспечивающих суммарную толщину покрытия, близкую к 10 мкм.

Многослойные двухфазные наноструктурные покрытия ZrN/CrN осаждались в модернизированной вакуумно-дуговой установке „Булат-6“, снабженной импульсным источником питания [9]. В качестве материалов катодов использованы хром, малолегированный цирконий, активный газ — азот (99.95%). Покрытия наносились на поверхность образцов 20 × 20 × 2 мм из стали 12X18H10T, подготовленную стандартными методами шлифования и полирования, и на медную фольгу толщиной 200 мкм. Процесс осаждения чередующихся слоев осуществлялся путем поворота подложкодержателя на 180° с установкой на рабочие площадки 2 испарителей (Cr и Zr) при следующих технологических условиях: ток дуги в процессе осаждения составлял 100 А, давление азота (P_N) в камере варьировало в интервале $2.8 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-3}$ Торр, расстояние от испарителя до подложки — 250 мм, температура подложки (T_S) была в интервале 250–350°С. Получали покрытия толщиной около 10 мкм.

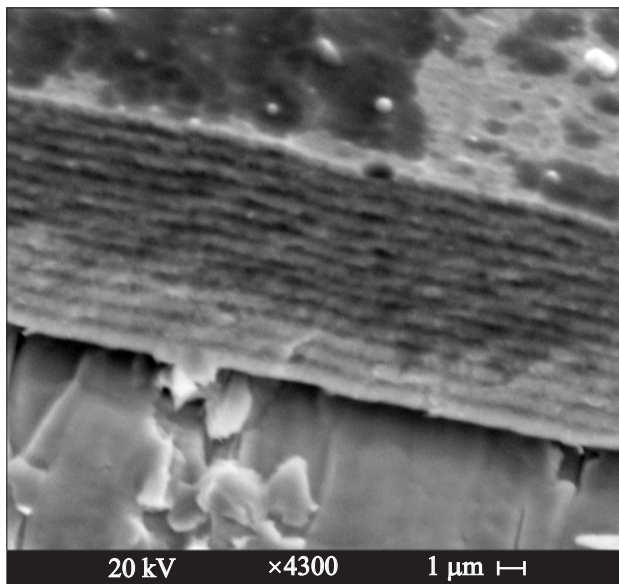


Рис. 1. Морфология боковой поверхности скола многослойного покрытия ZrN/CrN, полученного при $P_N = 4 \cdot 10^{-3}$ Torr с числом слоев 24 и толщиной слоев около 300 nm без подачи постоянного потенциала смещения при импульсном потенциале 800 V.

Многослойные наноструктурные покрытия ZrN/CrN со стимуляцией роста получали путем подачи на подложкодержатель импульсного высоковольтного потенциала с длительностью импульсов 10 μ s, частотой следования 7 kHz и амплитудой — 800 V [10].

Фазовый состав, структура и субструктурные характеристики изучались методом рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-4) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Для расшифровки дифрактограмм использовались таблицы Международного центра дифракционных данных Powder Diffraction File.

Микроиндентирование проводили на установке „Микрон-гамма“ при нагрузке до $F = 0.5$ N алмазной пирамидой Берковича с углом заточки 65°, с автоматически выполняемыми нагружением и разгрузением на протяжении 30 s [11].

Полученные многослойные покрытия имеют достаточно хорошую однородность и планарность слоев (рис. 1). На РЭМ-снимке боковой поверхности покрытия с наибольшей толщиной слоев (около 300 nm) на медной подложке (светлые слои соответствуют ZrN составляющей, а темные — CrN) видно, что даже без подачи постоянного отрицательного потенциала смещения на подложку во время осаждения при импульсном высоковольтном воздействии формируются покрытия с практически полным отсутствием капельной фазы даже на поверхности (рис. 1).

Рентгендифракционный спектр такого типа покрытий показывает наличие только двух фаз стехиометрического состава ZrN и CrN, соответствующих формируемым

слоям. Понижение давления азотной атмосферы при осаждении покрытия до $P_N = 1.5 \cdot 10^{-3}$ Torr не приводит к изменению фазового состава — в слоях образуются монокристаллы ZrN и CrN как в случае больших толщин, так и при наименьшей толщине слоев — около 20 nm (рис. 2, спектр 1).

При этом на полученных дифракционных спектрах видно, что использование при осаждении тонких слоев даже относительно невысокого отрицательного потенциала смещения величиной 70 V приводит к появлению твердых растворов в областях на основе ZrN-слоев (период 0.45952 nm) это (Zr,Cr)N, что проявляется на спектрах в виде появления сдвинутого дифракционного пика на спектре 2 (рис. 2) с уменьшенным периодом решетки (период 0.44221 nm) и в слоях CrN (период 0.4162 nm) при их бомбардировке в начале роста слоя — твердого раствора (Cr,Zr)N (период 0.42934 nm). Образование таких переходных областей из твердого раствора приводит к падению твердости от 42 GPa в условии монокристаллических слоев без фиксируемых твердорастворных образований (спектр 1 на рис. 2) к более низкой твердости 30 GPa при появлении твердорастворных областей.

В интервале используемых толщин слоев 20–300 nm выявлена зависимость твердости от толщины слоев. Наибольшая по абсолютным значениям такая зависимость для покрытий, полученных без подачи постоянного отрицательного потенциала смещения, но с импульсной стимуляцией. В этом случае для наименьшей толщины слоев 20 nm наблюдается макси-

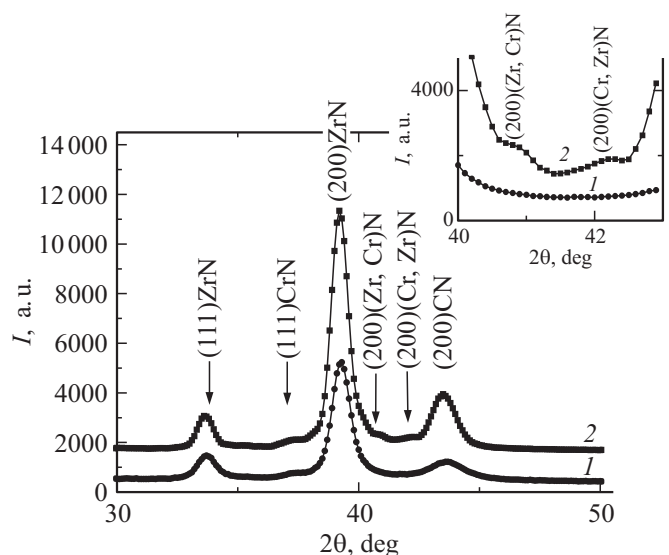


Рис. 2. Участки дифракционных спектров многослойных покрытий ZrN/CrN, полученных при $P_N = 1.5 \cdot 10^{-3}$ Torr, с числом слоев 564 и толщиной слоев около 20 nm без подачи постоянного потенциала на подложку (1) и при подаче отрицательного постоянного потенциала -70 V на подложку во время осаждения (2). Участок дифракционных пиков твердого раствора увеличен на вставке.

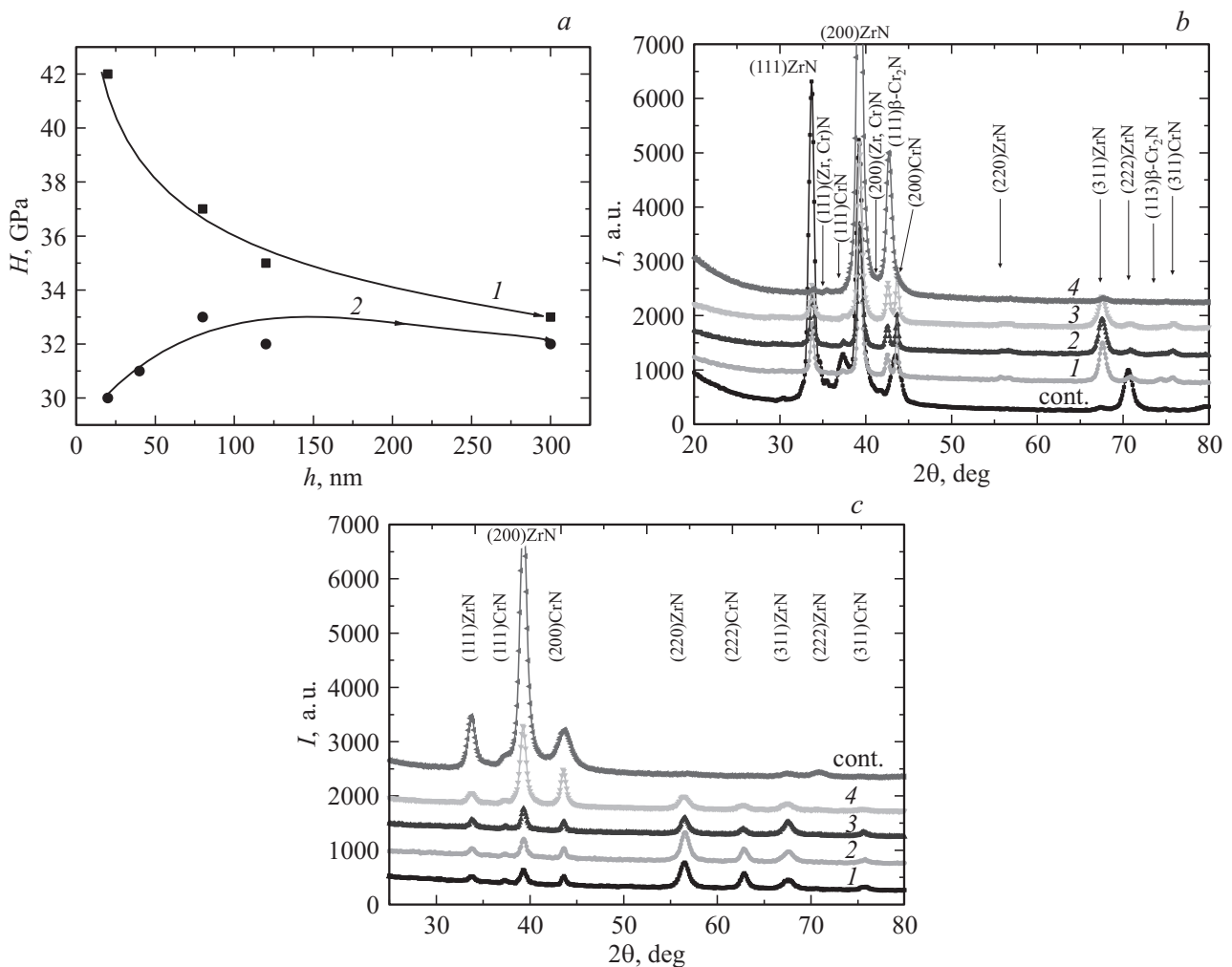


Рис. 3. *a* — зависимость изменения твердости H от толщины слоев h в многослойном покрытии ZrN/CrN, полученном при $P_N = 4 \cdot 10^{-3}$ Торг, импульсной стимуляции осаждения с $U_i = -800$ V без подачи постоянного потенциала (1) и при подаче постоянного потенциала -150 V (2), и участки дифракционных спектров покрытий, полученных при $P_N = 4 \cdot 10^{-3}$ Торг, $U_i = -800$ V, $U_s = -150$ V (*b*) и $U_s = 0$ (*c*) при разной средней толщине слоев: 1 — 300, 2 — 120, 3 — 80, 4 — 40, cont. — около 20 nm.

мальная твердость 42 GPa (рис. 3, *a*). Таким образом, использование импульсного высоковольтного воздействия (8% от общего времени осаждения) для повышения подвижности осаждаемых атомов не приводит к формированию твердорастворных фаз, по-видимому, из-за возможности атомного упорядочения в оставшийся без воздействия период (92% от общего времени). При подаче отрицательного потенциала величиной -70 V и -150 V максимальная твердость уменьшается до 33 и 32 GPa соответственно, а зависимость изменяет свой вид: при наименьшей толщине (когда влияние потенциала, повышающего среднюю энергию осаждаемых частиц, на радиационно-стимулированное межслоевое перемешивание максимально) достигаются наименьшие значения (около 30 GPa), а на характерных для этой системы при больших толщинах средние значения твердости 32–33 GPa выходят при тол-

щине слоев, превышающей 100 nm (зависимость 2 на рис. 3, *a*).

Если сопоставить полученные значения со структурно-фазовым состоянием покрытий, то видно, что с уменьшением толщины слоев подача постоянного отрицательного потенциала -150 V приводит к появлению в слоях Cr–N фазы низшей по азоту — β -Cr₂N. В слоях Zr–N при этом появляется преимущественная ориентация кристаллитов фазы ZrN с осью [100], перпендикулярной плоскости роста, что характерно для недостатка азота до стехиометрии [1].

В случае же самых тонких слоев (около 20 nm), полученных при непрерывном вращении держателя (рис. 3, *b, c*, спектр — „cont“), падение твердости при подаче потенциала -150 V (рис. 3, *a*) сопровождается образованием на межслоевой границе перемешанного слоя твердого раствора (Zr,Cr)N.

Список литературы

- [1] *Игнатенко П.И.* // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 2. С. 108–112.
- [2] *Погребняк А.Д., Дробышевская А.А., Береснев В.М., Кылышканов М.К., Кирик Е.В., Дуб С.Н., Комаров Ф.Ф., Шупиленко А.П., Тулеушев Ю.Ж.* // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 7. С. 124–131.
- [3] *Nanostructured coatings* / Ed. by A. Cavaleiro. J. Th., De Hosson Springer-Verlag, 2006. 648 p.
- [4] *Siao-Fan Chen, Yu-Chu Kuo, Chaur-Jeng Wang, Sung-Hsiu Huang, Jyh-Wei Lee, Yu-Chen Chan, Hsien Wei Chen, Jenq-Gong Duh, Tsung-Eong Hsieh.* // Surf. Coat. Tech. 2013. Vol. 231. P. 247–252.
- [5] *Lomello F., Arab Pour Yazdi M., Sanchette F., Schuster F., Tabarant M., Billard A.* // Surf. Coat. Tech. 2014. Vol. 238. P. 216–222.
- [6] *Urgen M., Eryilmaz O.L., Cakir A.F., Kayali E.S., Nilufer B., Isik Y.* // Surf. Coat. Tech. 1997. Vol. 94–95. P. 501–506.
- [7] *Sobol' O.V., Andreev A.A., Stolbovoy V.A., Gorban' V.F., Pinchuk N.V., Meylekhov A.A.* // J. Nano-Electron. Phys. 2015. Vol. 7. N 1. P. 01034.
- [8] *Кунченко Ю.В., Кунченко В.В., Неклюдов И.М., Картамазов Г.Н., Андреев А.А.* // Вопросы атомной науки и техники. 2007. Т. 90. № 2. С. 203.
- [9] *Андреев А.А., Саблев Л.П., Григорьев С.Н.* Вакуумно-дуговые покрытия. Харьков: НИЦ ХФТИ, 2010. 317 с.
- [10] *Sobol' O.V., Andreev A.A., Grigoriev S.N., Gorban' V.F., Volosova M.A., Aleshin S.V., Stolbovoi V.A.* // Met. Sci. Heat Treat. 2012. Vol. 54. N 3–4. P. 195–203.
- [11] *Aznakayev E.* // Proc. of the Intern. Conf. „Small Talk-2003“. San Diego, California, USA. 2003. TP. 001. P. 8.