

05.1

Формирование сверхтвердых покрытий в процессе обработки низкотемпературной плазмой азота в открытой атмосфере пленок титана

© М.Х. Гаджиев¹, Р.М. Эмиров², А.Э. Муслимов^{3,¶}, М.Г. Исмаилов², В.М. Каневский³

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

² Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

³ Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

¶ E-mail: amuslimov@mail.ru

Поступило в Редакцию 11 января 2021 г.

В окончательной редакции 12 февраля 2021 г.

Принято к публикации 13 февраля 2021 г.

Приводятся результаты исследования процессов формирования сверхтвердых покрытий путем обработки потоком низкотемпературной плазмы азота в открытой атмосфере пленок титана на подложках сапфира. Показано, что в процессе плазменной обработки формируется покрытие азотсодержащего TiO_2 со структурой рутила с двукратным увеличением (в сравнении с рутилом TiO_2) микротвердости (до 27 GPa). Нанесение данного покрытия приводит к упрочнению поверхности сапфировых пластин на 22–23%. Высокая производительность и осуществление синтеза в открытой атмосфере позволяют рассматривать предложенную методику как перспективную для получения сверхтвердых покрытий с высокой резистентностью к кислороду.

Ключевые слова: рутил, сапфир, титан, низкотемпературная плазма, азот, микротвердость.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.09.50908.18701

Современные технологии, в том числе машиностроение, военные технологии, медицина, транспорт, электроника, немислимы без использования сверхтвердых материалов. При этом важным требованием является способность сверхтвердых материалов сохранять высокие механические и теплофизические свойства при длительной высокотемпературной эксплуатации в кислородной атмосфере. Этому комплексу требований могут отвечать азотсодержащие оксиды, или оксинитриды, титана. Дело в том, что среди основных фаз диоксида титана, встречающихся в природе (анатаз, брукит и рутил), наибольшей микротвердостью обладает последняя (порядка 14 GPa) [1–3]. Как показали результаты работы [4], это не является пределом. При давлении 60–70 GPa и температуре 1100 K была получена фаза диоксида титана со структурой котунита, которая демонстрировала микротвердость 38 GPa. Полученный уникальный результат объясняется корреляцией микротвердости с величиной сжимающих остаточных напряжений. С другой стороны, известен [5] способ упрочнения титановых сплавов, основанный на их азотировании. Однозначной интерпретации упрочняющего влияния азотирования на различные сплавы сегодня не существует. Например, в [6] влияние примеси азота на механические свойства оксидов титана связывается с сегрегацией оксидов азота, в частности NO и NO₂, на границах зерен, которые тормозят процесс их разрастания. Также отмечается преимущественное смещение в сторону образования фазы рутила в процессе синтеза азотсодержащих пленок диоксида титана. Для оксинитридов TiN_xO_y максимальная величина микротвердости [6] достигается при

избыточном содержании азота ($z = 0.58$, $y = 0.39$). Для удовлетворения требованиям высокой резистентности к кислороду желателен преобладание кислородсодержащей фазы. Как нам представляется, обработка с использованием низкотемпературной азотной плазмы в открытой атмосфере предварительно осажденных титановых слоев позволит формировать кислородно-резистентное сверхтвердое покрытие. Во-первых, присутствие азота и проведение процесса синтеза в открытой атмосфере приведут к преимущественному формированию в покрытии рутиловой макрофазы, обладающей максимальной микротвердостью. Во-вторых, титан является сильным нитридообразующим элементом, и возможно образование в объеме покрытия микровключений низшего нитрида Ti_2N и моноснитрида титана TiN , отличающихся высокой микротвердостью до 28 GPa [7]. Более того, высокая диффузионная активность азота приведет к близкому к однородному (по объему покрытия) распределению азота. С другой стороны, при плазменном азотировании в открытой атмосфере фронт окисления и нитридации распространяется от поверхности пленки к подложке. С учетом высокой скорости протекания термохимических процессов при плазменной обработке следует ожидать значительных сжимающих напряжений в объеме покрытия. Дополнительными преимуществами использования методики плазменной обработки в открытой атмосфере являются ее высокая производительность, отсутствие специфических условий, связанных с необходимостью поддержания различных уровней вакуума.

В настоящей работе представлены результаты исследования процессов формирования сверхтвердого покры-

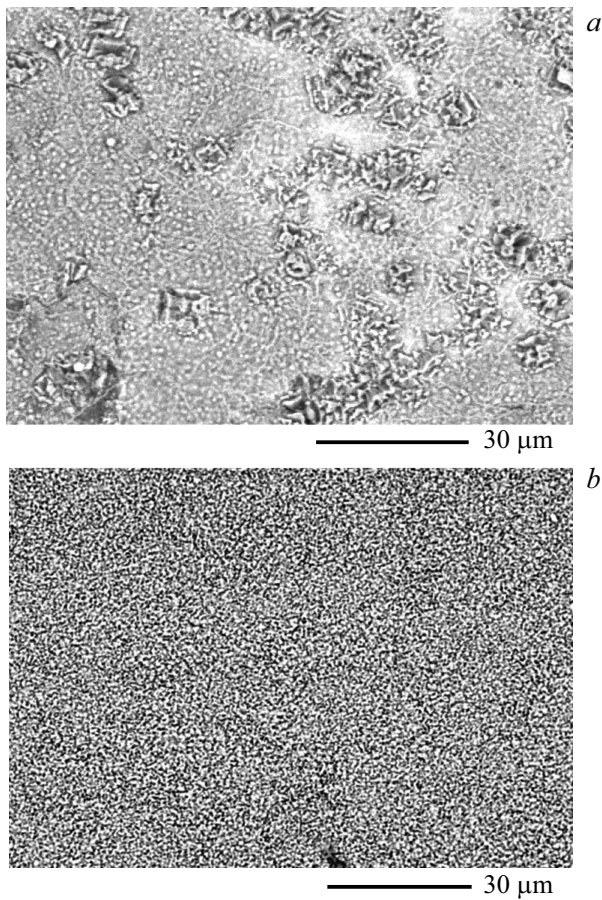


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения поверхности: покрытия на основе алюминия (*a*) и титана (*b*) на сапфире после обработки в азотной плазме.

тия в процессе обработки в потоке низкотемпературной плазмы азота в открытой атмосфере пленок титана на подложках сапфира и изучения их механических свойств.

В качестве образцов для исследования использовались пленки титана, нанесенные на подложки сапфира методом магнетронного распыления на автоматизированном магнетронном комплексе „ВАТТ АМК-МИ“ [8]. Обработка пленок низкотемпературной высокоэнтальпийной плазмой азота проводилась по методике, описанной в [9,10]. Основные параметры были следующими: энтальпия до 50 кДж/г, среднemasовая температура 7–10 кК, электрическая мощность дугового разряда 20–50 кВт. Использовался режим со значительной атомарной составляющей в плазме. Рентгенограммы снимались на дифрактометре Empyrean фирмы PANalytical (Нидерланды) в геометрии Брэгга–Брентано. Использовалось излучение от медного анода ($\text{CuK}\alpha_2 = 1.54 \text{ \AA}$). Анализ дифрактограмм и идентификация пиков осуществлялись в программе High Score Plus с использованием базы данных ICSD (PDF-2). Микроскопические исследования проводились на растровом электронном микроскопе JEOL, оснащенный энергодисперсионным микроанализатором.

Твердость образцов исследовалась с помощью сканирующего нанотвердомера НаноСкан-3D (Тиснум, Троицк). Значение микротвердости для образцов определялось методом динамического индентирования. Величина микротвердости по Виккерсу рассчитывалась усреднением по числу вдавливаний индентора в области $50 \times 50 \mu\text{m}$ с нагрузкой от 1 до 50 мН. Для сравнения в работе использовались исходная подложка сапфира *c*-ориентации и пленка алюминия на сапфире после обработки в плазме азота.

В процессе обработки в течение 1 мин в азотной плазме в открытой атмосфере на подложках сапфира формировались покрытия на основе алюминия и титана с высоким содержанием кислорода. В обоих случаях наблюдалась зернистая пленка, однако микроморфология поверхности образцов значительно различалась. Поверхность пленки алюминия после обработки была морфологически неоднородной (рис. 1, *a*): на фоне сплошной пленки выделялись кластеры с размерами до нескольких десятков микрометров. В противоположность этому поверхность пленки титана после обработки была однородной (рис. 1, *b*).

На первоначальном этапе исследовалась микротвердость поверхности сапфировой подложки *c*-ориентации. Согласно полученным данным (рис. 2, *a*, кривая 1), на величину микротвердости сапфировой подложки сильно

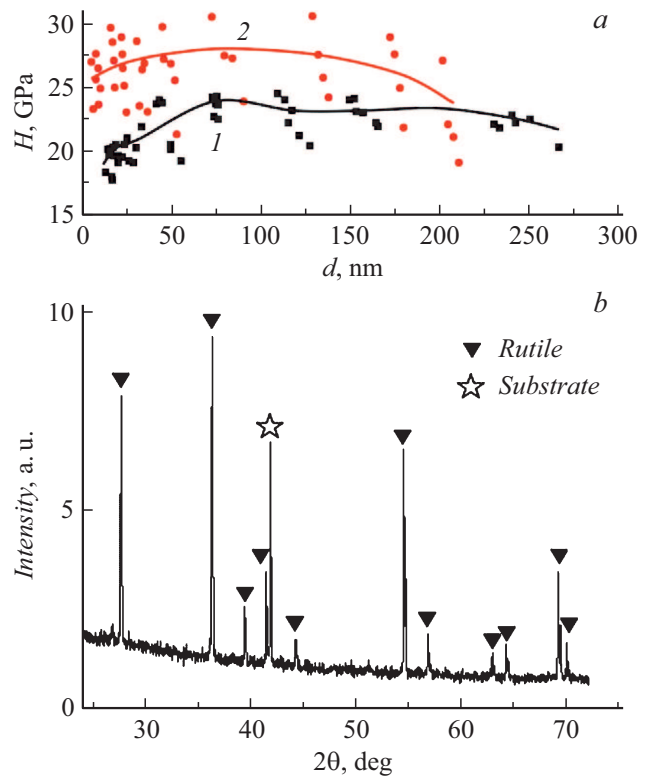


Рис. 2. Зависимость микротвердости от глубины отпечатка покрытия (*a*) и рентгенограмма (*b*) азотсодержащего диоксида титана на сапфире. 1 — сапфир, 2 — азотсодержащий диоксид титана. База данных ICSD (PDF-2), номер карточки 98-002-4277.

Элементный состав по данным микроанализа покрытия азотсодержащего диоксида титана на сапфире

Элемент	Содержание, at.% (±0.5)
O	81.64
Al	1.45
N	5.79
Ti	11.12

вливают поверхностные эффекты и необходимо проводить оценку усреднением по числу вдавливаний индентора на двух участках: на глубине отпечатка менее 50 nm и более 50 nm. Очевидно, объемная твердость сапфира определяется участком на глубинах отпечатка более 50 nm (рис. 2, *a*, кривая 1) и имеет значение порядка 22 GPa. На глубинах отпечатка менее 50 nm значительное влияние оказывает нарушенный приповерхностный слой, формирующийся в результате химико-механической обработки поверхности сапфировой подложки. Твердость (нанотвердость) приповерхностного слоя при этом снижается до 20 GPa.

Для пленки алюминия, обработанной в азоте, измеренное значение микротвердости оказалось очень низким (порядка 3.9 GPa). Наиболее интересный результат был получен при измерении микротвердости обработанной в плазме пленки титана (рис. 2, *a*, кривая 2). Ее значение при усреднении по числу вдавливаний индентора в интервале глубин отпечатка 50–200 nm, превосходило 27 GPa, что на 22–23% выше величины микротвердости сапфировой пластины. Поиск методов упрочнения поверхности сапфировых стекол является весьма актуальной задачей, и полученный результат может иметь большое прикладное значение.

В полученных покрытиях наблюдалось избыточное содержание кислорода (см. таблицу). Данный факт объясняется более высокой химической активностью кислорода. Энергичное взаимодействие алюминия, титана с кислородом начинается уже при температуре выше 500–600°C, в то время как процессы нитридации заметно усиливаются при температуре выше 800°C. Мелкозернистость и морфологическая однородность азотированной пленки титана (рис. 1, *b*) обусловлены перескакиванием этапа кластеризации титана в объеме покрытия, поскольку температура плавления титана (1668°C) значительно выше температур активации процессов окисления и нитридации. В случае применения пленок алюминия, температура плавления которого значительно ниже (660°C), плазменная обработка приводит к кластеризации алюминия в более глубоких слоях, не успевающих вступать в реакцию с активными компонентами газа. Следует учитывать, что физико-химические процессы при плазменной обработке протекают в условиях, далеких от термодинамического равновесия. Сами процессы характеризуются высокой

гетерогенностью. В случае присутствия этапа кластеризации это может привести к пористости, что отражается в микроморфологии (рис. 1, *a*) и значительно снижает по сравнению с сапфиром величину микротвердости покрытия на основе алюминия.

При объяснении высокого значения микротвердости покрытия на основе титана следует учитывать высокую диффузионную активность атомов кислорода и азота, углубляющихся в направлении от поверхности в объем с последовательным образованием слоев Ti(O,N). Данное обстоятельство может являться причиной возникновения сжимающих напряжений в объеме покрытия. В общем случае процессы окисления и нитридации титана отличаются встречной диффузией атомов титана из объема к поверхности преформы и атомов кислорода с азотом в обратном направлении. Указанные особенности при отсутствии кластеризации в объеме покрытия приводят к однородности по глубине, что отражается в сравнительно плавном ходе кривой (рис. 2, *a*, кривая 2).

Данные рентгеновской дифракции (рис. 2, *b*) свидетельствуют о монофазности получаемого покрытия, что, несомненно, обеспечивает стабильность структуры и свойств при высоких температурах. С учетом данных микроанализа (см. таблицу), свидетельствующих об избыточном содержании кислорода, высокой температуры синтеза в присутствии азота можно полагать, что макрофаза покрытия сформирована азотсодержащей фазой рутила TiO₂. Относительно высоких значений микротвердости известно [11], что структура рутила имеет более плотную упаковку (4.250 g/cm³) по сравнению со структурой анатаза (3.899 g/cm³). Точно так же вероятна сегрегация атомов азота на границах зерен. Скопление азота на границах зерен приводит к сдерживанию миграции границ и межзеренного скольжения. Точно так же снижается подвижность дислокаций. Можно предположить формирование в объеме микровключений типа Ti₂N, TiN с высокими значениями микротвердости, однако результаты работы [6] свидетельствуют об отсутствии нитридов титана в пленках даже при значительных концентрациях легирующей примеси азота.

Покрытие, синтезируемое в процессе плазменной (азотной) обработки в открытой атмосфере пленок титана, представляет собой азотсодержащую фазу диоксида титана со структурой рутила. Компактная структура (рутил), мелкозернистость (закон Холла–Петча), сегрегация азота на границах зерен, а также сжимающие напряжения в комплексе определяют высокую микротвердость покрытия азотсодержащего диоксида титана.

Финансирование работы

Исследования проводились в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН в части получения сверхтвердых покрытий, по государственному заданию ФГБУ ОИВТ РАН в части воздействия плазмы азота, а также при поддержке Российского фонда фундаментальных

исследований (грант № 20-0800598). Рентгенофазовый анализ покрытия проводился при частичной поддержке государственного задания FZNZ-2020-0002.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. Wojcieszak, M. Mazur, J. Indyka, A. Jurkowska, M. Kalisz, P. Domanowski, D. Kaczmarek, J. Domaradzki, *Mater. Sci.-Poland*, **33** (3), 660 (2015). DOI: 10.1515/msp-2015-0084
- [2] K. Yamaguchi, Y. Konaka, N. Ohtsu, *Surf. Coat. Technol.*, **386**, 125424 (2020). doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125424
- [3] D. Kaczmarek, J. Domaradzki, D. Wojcieszak, E. Prociow, M. Mazur, F. Placido, S. Lapp, *J. Nano Res.*, **18-19**, 195 (2012). DOI: 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.18-19.195
- [4] L.S. Dubrovinsky, N.A. Dubrovinskaia, V. Swamy, J. Muscat, N.M. Harrison, R. Ahuja, B. Holm, B. Johansson, *Nature*, **410**, 653 (2001). DOI: 10.1038/35070650
- [5] V.V. Budilov, K.N. Ramazanov, Yu.G. Khusainov, I.V. Zolotov, S.V. Starovoitov, *J. Eng. Sci. Technol. Rev.*, **8** (6), 25 (2015).
- [6] М.Е. Конищев, О.С. Кузьмин, А.А. Пустовалова, Н.С. Морозова, К.Е. Евдокимов, Р.А. Сурмнев, В.Ф. Пичугин, М. Эппле, *Изв. вузов. Физика*, **56** (10), 35 (2013). [Пер. версия: 10.1007/s11182-014-0154-5].
- [7] А.П. Достанко, Д.А. Голосов, С.М. Завадский, С.Н. Мельников, Д.Э. Окоджи, Д.Д. Котинго, Г.М. Рубан, *ПФМТ*, № 2 (27), 12 (2016).
- [8] В.П. Власов, А.В. Буташии, В.М. Каневский, А.Э. Муслимов, В.А. Бабаев, А.М. Исмаилов, М.Х. Рабаданов, *Кристаллография*, **59** (3), 467 (2014). DOI: 10.7868/S0023476114030230
- [9] Э.Х. Исакаев, О.А. Синкевич, А.С. Тюфтяев, В.Ф. Чиннов, *ТВТ*, **48** (1), 105 (2010).
- [10] М.Х. Гаджиев, А.С. Тюфтяев, А.Э. Муслимов, В.М. Каневский, А.М. Исмаилов, В.А. Бабаев, *Письма в ЖТФ*, **45** (22), 3 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.22.48639.17951
- [11] A. Navrotsky, O.J. Kleppa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50** (11), 626 (1967). <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1967.tb15013.x>