

УДК 621.715.539.376

PACS 61.05.cm, 61.46.Hk, 62.20.Qr.68.37.Hk, 81.15.-z

А. Д. Погребняк<sup>1,2</sup>, А. М. Махмуд<sup>1,2</sup>, И. Т. Караша<sup>1,2</sup>, Г. В. Кирик<sup>3</sup>, Р. Ю. Ткаченко<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Сумский государственный университет, Сумский институт модификации поверхности, <sup>2</sup> Институт металлофизики НАН Украины <sup>3</sup> Концерн «Укрросметалл»

## МИКРОСТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НИТРИДНЫХ И КАРБИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

За допомогою растрово-електронної мікроскопії (РЕМ), рентген-структурного аналізу (РСА), адгезійної міцності, коефіцієнта тертя і швидкості зносу матеріалу, були вивчені властивості покриттів  $\text{nk-TiN}$ . Залежно від потенціалу зсуву, що подається на підкладку і тиску в камері, включення ВЧ розряду, показано, що сукупність різних параметрів реєстрованих у процесі дряпання, дозволяє розрізняти порогові значення критичного навантаження, прив'язані до різних типів когезійного і адгезійного руйнування покриттів при трибологічних випробуваннях. Були визначені розміри нанозерен  $\text{nk-TiN}$  стехіометрії покриттів, а також фазовий елементний склад, морфологія поверхні покриття.

Тверді покриття  $\text{TiN}$ ,  $\text{Ti (C, N)}$ , і  $\text{(Ti, Al) N}$  осаджали на підкладку з  $\text{Si}$  та нержавіючої сталі методом вакуумно-дугового розряду. Хімічний і фазовий склад поверхні і текстура покриттів визначалися методом пружних зіткнень (ERDA), за допомогою енерго-дисперсного рентгенівського аналізу (EDX), рентгенівської фото-електронної спектроскопії (XPS) і рентгенівської дифракції (XRD). Досліджувався вплив основних параметрів нанесення, таких як тиск реактивного газу, струму дуги, потенціал зміщення підкладки на характеристики плівки. Морфологію поверхні вивчали за допомогою AFM і SEM аналізів, використовувався також наноіндентор для визначення модуля пружності і нанотвердості.

Ключові слова: тверді покриття, рентгенівський,  $\text{(Ti, Al) N}$ , аналіз (EDX), карбід покриттів.

С помощью растрово-электронной микроскопии (РЭМ), рентгено-структурного анализа (РСА), адгезионной прочности, коэффициента трения и скорости износа материала, были изучены свойства покрытий  $\text{nk-TiN}$ . В зависимости от потенциала смещения, подаваемого на подложку и давления в камере, включения ВЧ разряда, показано, что совокупность различных параметров регистрируемых в процессе царапания, позволяет различать пороговые значения критической нагрузки, привязанные к различным типам когезионного и адгезионного разрушения покрытий при трибологических испытаниях. Были определены размеры нанозерен  $\text{nk-TiN}$  стехиометрия покрытий, а также фазовый элементный составы и морфология поверхности покрытий.

Твёрдые покрытия  $\text{TiN}$ ,  $\text{Ti(C,N)}$ , и  $\text{(Ti,Al)N}$  осаждали на подложку из  $\text{Si}$  и нержавеющей стали методом вакуумно-дугового разряда. Химический и фазовый состав поверхности и текстура покрытий определялись методом упругих столкновений (ERDA), с помощью энерго-дисперсного рентгеновского анализа (EDX), рентгеновской фото-электронной спектроскопии (XPS) и рентгеновской дифракции (XRD). Исследовалось влияние основных параметров нанесения, таких как давление реактивного газа, тока дуги, потенциала смещения подложки на характеристики плёнки. Морфологию поверхности изучали с помощью AFM и SEM анализов, использовался также наноиндентор для определения модуля упругости и нанотвердости.

Ключевые слова: твёрдые покрытия, рентгеновский,  $\text{(Ti,Al)N}$ , анализ (EDX), карбид покрытий.

With the raster electron microscope (SEM), RENG structural analysis (PCA), adhesion strength, friction coefficient and wear rate of material properties of the coatings were studied  $\text{nk-TiN}$ . Depending on the bias potential applied to the substrate and the chamber pressure, the inclusion of high-frequency discharge, it is shown that the combination of different parameters recorded during scratching, allows to distinguish between the critical load thresholds that are linked to different types of cohesive and adhesive fracture coatings in tribological tests. Nanograin sizes were determined  $\text{nk-TiN}$  coating stoichiometry and phase of elemental composition and surface morphology of cover.

Hard coatings  $\text{TiN}$ ,  $\text{Ti (C, N)}$ , and  $\text{(Ti, Al) N}$  deposited on a substrate of  $\text{Si}$  and stainless steel by vacuum-arc discharge. The chemical and phase composition of surface and texture coatings were determined by elastic collisions (ERDA), using the energy-dispersed X-ray analysis (EDX), X-ray photo-electron spectroscopy (XPS) and X-ray diffraction (XRD). We studied the effect of main parameters of application, such as reactive gas pressure, arc current and substrate bias potential on the characteris-

tics of the film. Surface morphology was studied by AFM and SEM analysis, was also used to determine nanoindentor elastic modulus and nanohardness.

**Keywords:** Hard coatings, X-ray, (Ti, Al)N, the analysis (EDX), carbide coatings.

### Введение

Твёрдые покрытия на основе нитридов и карбидов переходных металлов широко используются в настоящее время для защиты материалов от износа, истирания и коррозии [1–4]. Благодаря своим замечательным свойствам, таким как микротвёрдость, химическая аморфность, высокая стойкость к износу и истиранию эти покрытия используются в различных аппаратах, для улучшения работы инструмента и механических компонентов. В данной работе представлены результаты синтеза и характеристики плёнок TiN, TiC, Ti(C,N), NiN, (Ti, Ni)N и (Ti,Al)N, нанесённых при различных условиях методом катодной дуги. Для анализа основных микрохимических и микроструктурных характеристик покрытий, таких как элементный состав, химия поверхности, фазовый состав и текстура, были использованы различные методы исследования – анализ упругих столкновений (ERDA), энерго-дисперсная рентгеновская спектроскопия (EDX), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS), рентгеновская дифракция (XRD).

Данные свойства связаны с функциональными свойствами плёнки – её трибологией и стойкостью к коррозии.

### Элементный состав

Установка по нанесению покрытий описана в [5]. Твёрдые покрытия нанесли на различные подложки (Si, нержавеющей сталь, быстрорежущую сталь). Базовое давление в рабочей камере было  $10^{-3}$  Па. Перед нанесением, образцы обрабатывали ультразвуком с помощью трихлорэтилена и помещали во вращающийся держатель, находящийся внутри рабочей камеры. Перед нанесением образцы распыляли с помощью Ti или Ni ионной бомбардировкой (1000 В; 5 мин). Основные параметры обработки различных покрытий были следующими: материал катода – Ti, Al; реактивный газ –  $N_2$ ,  $CH_4$  (или  $C_2H_2$ ); давление газа  $P = 3 \times 10^{-3} \div 1$  Па; ток дуги  $I_a = 60 \div 120$  А; смещение подложки  $V_s = 15 \div 220$  В; температура подложки  $T = 160 \div 340$  °С; время нанесения  $t = 15 \div 90$  мин. Для нанесения многофазных композитов TiN и (Ti,Al)N и (Ti, Ni)N использовали различные пары катодов (Ti + Al и Ti + Ni) в  $N_2$  атмосфере, а для приготовления Ti(C,N) реактивный газ состоял из смеси  $N_2$  и  $CH_4$  (или  $C_2H_2$ ).

Химический состав плёнок исследовали с помощью методов ERD и EDX. Для измерений ERD использовали 80 МэВ  $Cu^{10+}$ . Датчик для измерения упругих столкновений состоял из кремниевого детектора, размещённого внутри ионизационной камеры. Угол падения и входа составляли  $75^\circ$  относительно нормали образца. Исследования EDX проводили на сканирующем электронном микроскопе XL-30-ESEM TMP. XPS анализ проводился на спектрометре SSX-100, в вакууме  $5 \times 10^{-7}$  Па, угол снятия параметров составлял  $55^\circ$  к нормали образца. Площадь анализируемой поверхности была  $1.4 \text{ мм}^2$ , а энергия прохождения была 150 эВ. В данных условиях разрешение, которое определяли как полную ширину на полу-максимуме (FWHM) пика Au  $4f_{7/2}$  для стандартного образца из золота, составляло около 1.6 эВ. Фазовый состав и текстура исследовались с помощью XRD- анализа на дифрактометре DRON с CuK.

### Результаты и обсуждение

**Элементный состав.** Метод ERD использовался для исследования плёнок TiN, нанесённых при различных давлениях N<sub>2</sub>. На рис.1 показан типичный пример спектра ERD для плёнки TiN. Также представлена расчетная кривая. Условия нанесения были следующими: p(N<sub>2</sub>) = 10<sup>-2</sup> Па, V<sub>s</sub> = 220 В, I<sub>a</sub> = 90 А). Состав плёнки в данном случае был: Ti – 44.6 %, N – 53.5 %, O – 1.3 %, C – 0.6. Из него рассчитывали соотношение N/Ti, которое составило 1/2. Наличие небольшого количества кислорода и углерода относили за счёт остаточного газа на стенках рабочей камеры и загрязнений, оставшихся после обработки образцов на открытом воздухе перед проведением анализа состава.

Влияние давления N<sub>2</sub> на соотношение N/Ti показано на Рис.1. Можно увидеть, что изменение давления N<sub>2</sub> в интервале 10<sup>-2</sup> ÷ 1 Па не сильно влияет на стехиометрию плёнки, а уменьшение давления в интервале 10<sup>-2</sup> ÷ 5·10<sup>-3</sup> Па приводит к уменьшению коэффициента N/Ti от 1.2 до 0.7.

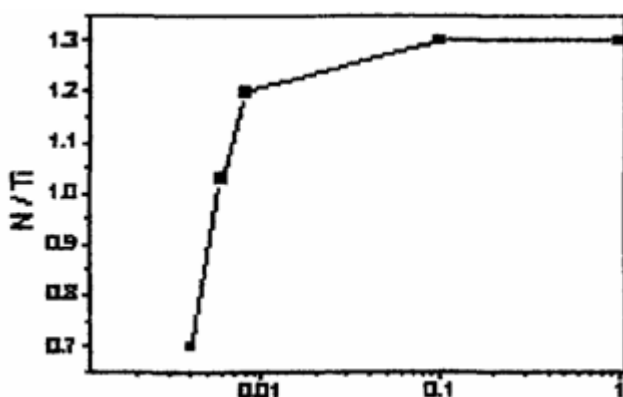


Рис. 1. Зависимость N / Ti от давления N<sub>2</sub>

В случае тройных соединений (Ti,Al)N, (Ti,Ni)N и Ti(C,N), элементный состав исследовали методом EDX. Примеры спектров EDX для плёнок (Ti, Al)N и (Ti,Ni)N представлены на рис. 2 и 3. Условия нанесения плёнок были следующими: (Ti,Al)N – p(N<sub>2</sub>) = 10<sup>-1</sup> Па, I<sub>Al</sub> = 50 А, I<sub>Ti</sub> = 90 А, V<sub>s</sub> = 220 В; TiN – p(N<sub>2</sub>) = 10<sup>-1</sup> Па, I<sub>Zr</sub> = 120 А, I<sub>Ti</sub> = 90 А, V<sub>s</sub> = 220 В, где I<sub>Ti</sub>, I<sub>Al</sub> – токи Ti, Al и Ni катодов, соответственно.

Таблица 1

слой	Химический состав плёнок					
	Концентрация элементов (ат. %)					
	Ti	Al	Ni	Fe	N	O
(Ti,Al)N	30.9	14.8	–	2.0	43.6	8.7
(Ti,Ni)N	16.2	–	31.8	0.9	52.5	1.4

В данном случае покрытия были почти стехиометрическими при соотношении N/Ti + Al и N/Ti + Ni равном 0.95 и 1.03, соответственно. Как показано, например, в [6 – 7], соотношение TiNi или Ti/Al имеет огромное влияние на свойства плёнки. Наши

експерименты показали, что данное соотношение Ti/Al можно контролировать путём контроля над значениями тока соответствующих катодов. Например, увеличение  $I_{Ti}$  от 50 до 90 А приводило к увеличению соотношения Ti/Al от 0.74 до 2.09 ( $I_{Al}$  поддерживался постоянным на уровне 50 А). Эксперименты также показали, что для покрытий Ti(C,N) соотношение N/C было почти такое же (в пределах 5 – 10 %) как соотношение в присутствии реактивного газа, который контролировали при помощи скорости газового потока N<sub>2</sub> и газа, содержащего углерод (CH<sub>4</sub> or C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>).

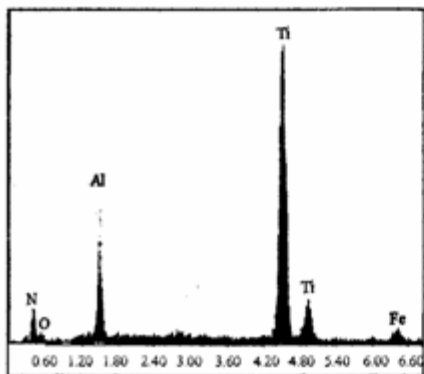


Рис. 2. EDX Спектр УМ для (Ti, Al) N покрытия

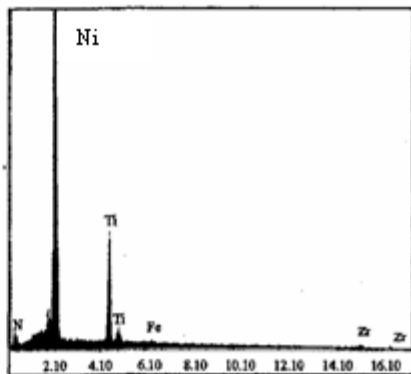


Рис. 3. EDX спектр (Ti, Ni) N

**Химия поверхности.** Соединения, сформированные на поверхности покрытия TiN (до максимальной глубины 10) определяли методом XPS [5]. Условия нанесения для исследуемых плёнок приведены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры осаждения покрытий TiN

Образец	Осаждение параметры			
	P (N <sub>2</sub> ) (Па)	Vs (В)	Ia (А)	t (мин)
1	$2 \times 10^{-2}$	225	60	15
2	$2 \times 10^{-2}$	225	60	15
3	$5 \times 10^{-1}$	225	60	15
4	$8 \times 10^{-2}$	50	60	15

На рис.4 показан пример спектра XPS для пиков Ti 2p, N 1s и O 1s. Представлена также процедура подгонки пиков с помощью функций Гаусса-Лоренца (85 % G/L).

Из спектрального анализа (табл. 3) видно, что покрытия, состоящие из основного компонента TiN были квази-стехиометрическими (N/Ti Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiNO) и относительная концентрация в них зависела от параметров нанесения.

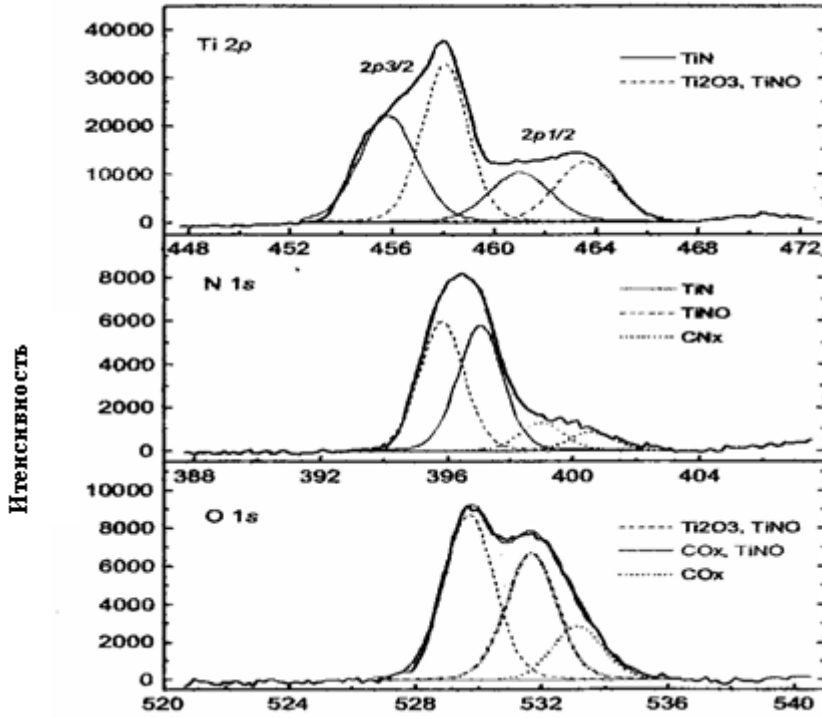


Рис.4. XPS спектры Ti<sub>2p</sub>, N 1s и O 1S

Таблица 3

Энергии  $\epsilon$  (эВ) XPS пиков и атомная концентрация соответствующих фаз

Образец	O		N		Ti		C	
	C – C	C-(O, N) связь	TiN	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiNO	TiNO	C – N связь	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiON	C – O связь
1	284.8 45.0 %	286.2, 288.4 10.7 %	455.8 4.9 %	458.1 5.9 %	395.8 4.5 %	399.0, 400.6 1.6 %	529.7 10.9 %	531.7, 533.1 12.0 %
2	284.8 37.9 %	286.2, 288.4 10.5 %	456.1 6.4 %	458.2 7.2 %	396.0 6.1 %	399.1, 400.8 1.9 %	529.9 12.5 %	531.7, 533.3 11.8 %
3	284.7 33.5 %	286.2, 288.3 8.8 %	455.9 6.2 %	458.1 9.5 %	395.9 7.0 %	399.0, 400.8 2.0 %	529.9 14.6 %	531.6, 533.1, 535.4 12.3 %
4	284.7 37.9 %	286.3, 288.4 9.2 %	455.6 6.4 %	458.0 8.6 %	396.0 4.6 %	398.9, 400.5 2.5 %	529.8 11.9 %	531.7, 533.3 10.4 %

### Фазовый состав и текстура

**Двойные композиты TiN и TiC.** Для двойных композитов типа Ti – N,Ni – N и Ti – C приведены картины рентгеновской дифракции  $\delta$ -TiN,NiN и TiC, соответственно. Однако, при низком давлении реакционного газа, также были обнаружены небольшие дифракционные пики металла (например, Ti(110)). Типичные дифракционные картины для TiN, NiN и TiC показаны на Рисунках 5 и 6. Можно увидеть сильную преимущественную ориентацию (111), как это бывает для подобных плёнок, нанесённых данным методом [8-9]. Именно такие свойства микрохимического металлического нитрида были представлены для ориентации для данных условий нанесения, когда энергия напряжения превосходила поверхностную энергию. В конкретных условиях нанесения ( $p(N_2) < 10^{-2}$  Па;  $V_s < 20$  В) покрытия TiN показывали текстуру без преимущественной ориентации (обнаружены линии (111) и (200), имевшие одинаковые интенсивности).

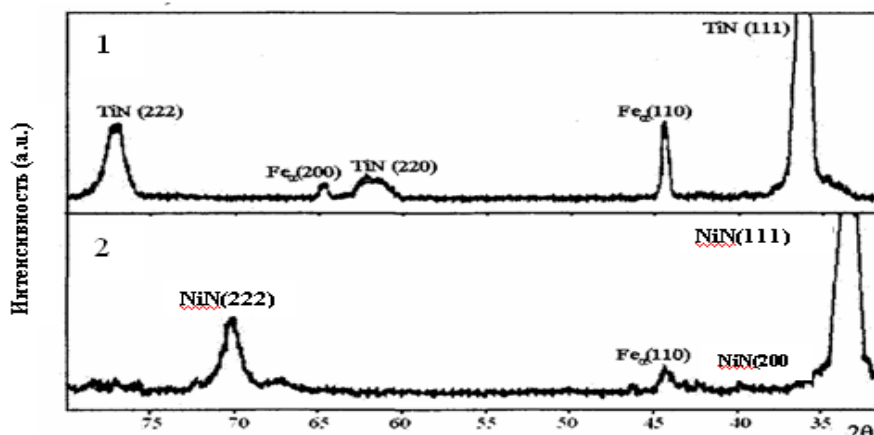


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма покрытий оловом (1) и NiN (2)

Изменение текстуры при изменении условий нанесения наблюдали также для покрытий TiC (рис.7). Для некоторых параметров нанесения (реактивный газ –  $C_2H_2$ , давление газа –  $4 \times 10^{-2} \div 6 \times 10^{-2}$  Па,  $V_s > 100$  В) типичные картины дифракции (рис. 7(1)) показывали небольшие и широкие дифракционные пики, если предположить, что сформировался нанокompозит. При разложении профиля кривой, описанного в [10], рассчитали, что размер коагломерата атомов был меньше 10 нм. Следует отметить, что такие покрытия считаются сверхтвёрдыми, их микротвёрдость превышает 4000 HV (максимальная твёрдость составляет 5000 HV [11 – 12]). Можно предположить, что эти плёнки состоят из нанокристаллов TiC в матрице a-C:H. Механизм фазовой сегрегации похож на тот, что приводит к формированию нанокompозита ps – TiN/a – Si3N4 (наиболее хорошо изученного нанокompозита) [13].

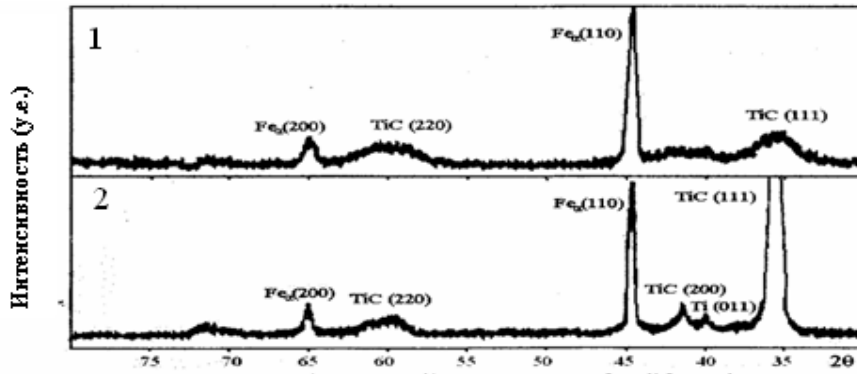


Рис.6. Рентгеновская дифрактограмма покрытий TiC: 1 – C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 2 – CH<sub>4</sub>

**Тройные соединения (Ti, Al)N и Ti (C, N).** Как и в случае с двойными соединениями, покрытия (Ti,Al)N и (Ti,Ni)N показывают текстуру с сильной (111) ориентацией. Две дифракционные картины для покрытий (Ti,Al)N, с разными соотношениями Ti/Al, показаны на рис. 7. Интенсивность линии (111) (Ti,Al)N увеличивается с увеличением тока Ti-катода. Также наблюдаются дифракционные пики для Al, которые показывают, что некоторые атомы алюминия не вступили в реакцию с азотом. Подобное поведение показали покрытия (Ti,Ni)N интенсивности и положение линий сильно зависело от тока Ti и Ni катода.

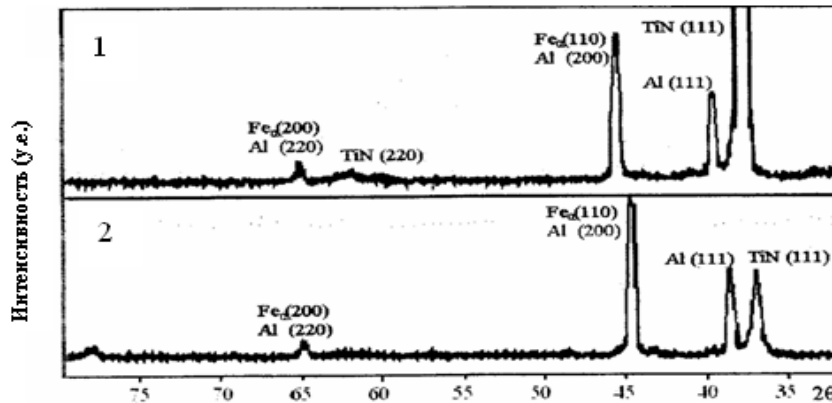


Рис.7. Рентгеновская дифрактограмма (Ti, Al)N 1 – I Ti = 90 А, I Al = 50; 2 – I Ti = 50А, I А. = 50

Для покрытий Ti(C,N) дифракционные линии ((111), (200) и (220)) располагались между линиями TiC и TiN, согласно спецификации ASTM. Увеличение концентрации азота приводит к усилению ориентации (111) и смещению линий в меньшую сторону углов Брегга. Этот эффект можно отнести за счёт замещения атомов углерода в решётке TiC атомами азота, которые имеют следующие размеры: атом азота – 1,24 Å, углерода – 1,54 Å. Также как у плёнок TiC существенная разница картин дифракции также наблюдалась для плёнок (Ti,C)N, полученных либо с помощью CH<sub>4</sub>, либо C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (рис.8). В последнем случае пики были шире и меньше, что характерно для наноструктурных плёнок. Таки покрытия называются сверхтвёрдыми [11], микротвёрдость возросла от 4000 до 4600 HV при увеличении в

плёнке концентрации углерода  $0.5 \div 0.8$ . При концентрации ниже  $0.4 \div 0.5$ , значения микротвёрдости были ( $2500 \div 3100$  HV), что в настоящее время описывается в литературе [11].

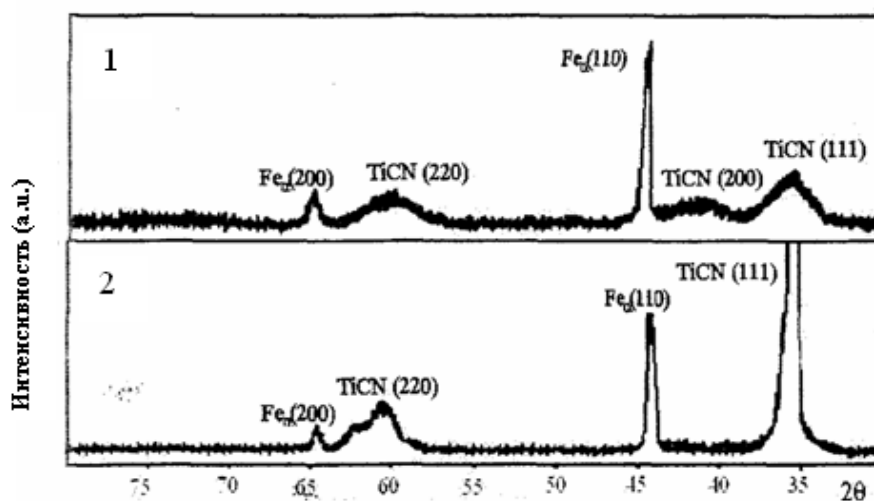


Рис.8. Рентгеновская дифрактограмма покрытий (TiC 0,6 N 0,4)

Различные двойные (TiN, TiC) и тройные ((Ti,Al)N, Ti(C,N)) металлические твёрдые материалы наносили на Si и нержавеющей сталь методом катодной дуги. Влияние основных параметров нанесения (давления реактивного газа, тока дуги, смещения подложки) на химический состав, химию поверхности, фазовый состав и текстуру покрытий исследовалось с целью выбора наиболее подходящих условий для получения высококачественных плёнок.

### Выводы

ERD анализ показал зависимость стехиометрии плёнки N/Ti от давления  $N_2$  для покрытий TiN. Обнаружено, что величина соотношения N/Ti около 1.2 не зависит от давления  $N_2$  при  $10^{-2} \div 5 \times 10^{-3}$  Па. Тогда как изменение давления от  $10^{-2}$  до  $5 \times 10^{-3}$  Па уменьшало это соотношение от 1.2 до 0.7. Метод EDX использовался для определения элементного состава тройных композитов (Ti,Al)N,(Ti,Ni) и Ti(C,N). Эксперименты показали, что соотношение Ti/Al и Ti/Ni которое имеет существенное влияние на свойства плёнки, можно эффективно контролировать с помощью тока дуги соответствующих катодов. В случае плёнок Ti(C,N) скорость газа  $N_2$  и содержание в нём углерода ( $CH_4$  или  $C_2H_2$ ) решают проблему соотношения N/C в составе покрытия. Из исследований спектров XPS были получены элементный состав и химические связи для поверхности покрытий TiN. Обнаружено, что квазистехиометрические соединения TiN были покрыты слоем, состоящим из  $Ti_2O_3$  и TiNO. Анализ XRD показал, что двойные металлические покрытия TiN,NiN и TiC имели преимущественную (111) ориентацию. Однако, в конкретных условиях нанесения обнаружена структура без преимущественной ориентации. В случае TiC текстура покрытия демонстрировала очень высокую микротвёрдость до 5200 HV. Для тройных соединений (Ti,Al)N и (Ti,Ni)N интенсивности и положения пиков зависели, в основном, от тока соответствующих катодов. Что касается покрытий



Ti(C,N), для них наблюдали различные дифракционные картины, когда использовали для получения CH<sub>4</sub> или C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>: сильную (111) ориентацию в первом случае и отсутствие преимущественной ориентации во втором. Для последних измеренная микротвёрдость составила (4200 – 4600 HV).

#### Библиографические ссылки

1. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, ed. R.F. Bunshah, Noyes, New Jersey, 1995.
2. **Holleck H.** Designing Advanced Coatings for Wear Protection, / H. Holleck //Surf.Eng. – 1991. –7. P. 137 – 144.
3. **Rickerby D. S.** Advanced surface Coatings / D.S. Rickerby, A. Matthews // A Handbook of surface Engineering, Blackie and Sons, London, 1991.
4. Protective Coatings and Thin Films, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1997.
5. **Balaceanu M.** Properties of titanium based hard coatings deposited by the cathodic arc method / M. Balaceanu, M. Braic, D. Macovei, M.J. Genet, A. Manea, D. Pantelica, V. Braic, F. Negoita //J.Optoelectron.Adv.Mater., 2002. – V. 4. – P. 107 – 114.
6. **Wang Da-Young.** Synthesis of (Ti,Zr)N hard coatings by unbalanced magnetron sputtering, / Da-Young Wang, Chi-Lung Chang, Cheng-Hsun Hsu, Hua-Ni Lin //Surface and Coatings Technology, 2000. – V. 130, P. 64 – 68,.
7. **Wang Da-Young.** Deposition of high quality(Ti,Al)N hard coatings by vacuum arc evaporation process, / Da-Young Wang, Yen-Way Li, Chi-Lung Chang, Wei-Yu Ho, //Surface and Coatings Technology, – 1999. – V. 114, –P. 109 – 113,.
8. Cathodic arc evaporation in thin film technology, J.Vac.Sci.Technol.A., – 1992. – V. 10, P. 1740 –1748, .
9. **Kothari D. C.** Recent trends in surface engineering using cathodic arc technique, / D.C. Kothari, A.N. Kale, // Surface and Coatings Technology, – 2002. P. 158 – 159, P.174 – 179.
10. **Delhez R.** Role of X-ray diffraction analysis in surface engineering: investigation of microstructure of nitrated iron and steels, / R. Delhez, Th.H. de Keijser and E.J. Mittemeijer Surface Engineering, – 1987. – V. 3, – P. 331 – 342.
11. **Braic V.** Influence of the reactive gases nature on Ti(C,N) hard coatings in cathodic vacuum arc deposition, / V. Braic, M. Braic, M. Balaceanu, G. Pavelescu, //Proc. XXth International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum, Tours, France, 2002. – P. 166 – 169,.
12. **Balaceanu M.** Cathodic arc deposition of superhard TiC and Ti(C,N) coatings, / M. Balaceanu, V. Braic, I. Tudor, M. Braic, G. Pavelescu, A. Popeacu, F. Ionescu, //Proc. 3 rd Intern.Conf. Coatings in Manufacturing Engineering, Thessaloniki, Greece, –2002. – P. 271 – 279.
13. **Stan Vep** The search for novel, superhard materials, / Vep Stan //J. Vac. Sci. Technol. A. – 1999. – V .17(5), – P. 2401 – 2420,.

*Надійшла до редколегії 26.08.2011*