

05

Влияние массопереноса и сегрегации на формирование сверхтвердых наноструктурных покрытий Ti–Hf–N(Fe)

© А.Д. Погребняк, А.Г. Пономарев, Д.А. Колесников,
В.М. Береснев, Ф.Ф. Комаров, С.С. Мельник, М.В. Каверин

Сумской государственный университет, Сумы, Украина

E-mail: alexp@i.ua

Институт прикладной физики НАН Украины, Сумы

Белгородский государственный университет, Белгород, Россия

Харьковский национальный университет, Украина

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Поступило в Редакцию 7 февраля 2012 г.

Получены сверхтвердые наноструктурные покрытия состава Ti–Hf–N(Fe). Обнаружено с помощью μ -PIXE (микропучка ионов) формирование локальных областей из (Ti,Hf)N, FeN и Hf. Выявлено то, что синтезированные покрытия имеют нанотвердость 48 ± 1 GPa и сформированы из нанозерен с размером от 4.8 до 10.6 nm, которые обволакиваются более мелкими образованиями других фаз (Ti,Fe)N и FeN. Наблюдается хорошая корреляция результатов, полученных с помощью XRD, TEM, AFM а также SEM с микроанализом, которые в свою очередь дополняются результатами анализов, полученных с помощью микропучка ионов и PIXE.

Как известно, уникальность наноструктурных нанокомпозитных покрытий заключается в высокой объемной доле границ раздела фаз и их прочности, в отсутствии дислокаций внутри кристаллитов и возможности изменения соотношения долей кристаллической и аморфной фаз, а также взаимной растворимости металлических и неметаллических компонентов [1–3].

Например, наличие большой площади раздела фаз (объемная доля которых может достигать $\geq 50\%$) в наноструктурных пленках и покрытиях позволяет существенно изменить их свойства как путем модификации структуры и электронного строения, так и за счет легирования различными элементами. Прочность границ раздела способствует увеличению стойкости наноструктурных покрытий к деформации, а

Параметры осаждения покрытия Ti–Hf–N(Fe), размеры кристаллитов и твердости для разных серий образцов. (Расчет осуществлялся согласно правилу Вегарда по величине периодов твердого раствора; влияние макронапряжений на сдвиг дифракционных линий не учитывалось)

№	P , давление азота в камере, Па	Средний размер кристаллитов, nm	Нано-твердость, GPa	Потенциал на подложке, V
7 (прямой)	0.3	6.4	41.82	–200
11 (сепарованный)	0.5	4.8	47.17	–200

отсутствие дислокаций внутри кристаллитов увеличивает упругость покрытий. Поэтому изучение физических причин высоких физико-механических свойств наноструктурных материалов (покрытий) есть первоочередная задача материаловедения и физики твердого тела.

В работах [3,4] было обнаружено, с помощью микропучка ионов, аннигиляции позитронов и электронной микроскопии, формирование локальных участков из Al и C при имплантации ионов Al в α -Fe за счет процесса сегрегации и формирования геликоида, а в работах [5] было показано увеличение процессов диффузии ионов N^+ при ионно-плазменной модификации.

Таким образом, целью данной работы было исследование влияния процессов сегрегации и массопереноса на формирование наноразмерных участков и изменения границ фаз на сверхтвердость.

На образцы стали диаметром 20 и 30 mm толщиной до 3 mm осаждали пленки составом Ti–Hf–N(Fe), толщиной 1.5 μ m, в вакуумной камере с помощью вакуумно-дугового источника в HF (High-Frequency) разряде, где использовался сплавленный (электронной пушкой в атмосфере Ar) катод из Ti–Hf(Fe). Для получения нитридов в камеру установки напускали атомарный N при различных давлениях и потенциалах на подложке. Параметры осаждения представлены в таблице.

Для анализа свойств покрытий из Ti–Hf–N(Fe) использовали ядерный сканирующий микросонд на базе электростатического ускорителя ИПФ НАНУ [6]. Анализ проводился с помощью резерфордского обратного рассеяния ионов (RBS), характеристического рентгеновского излучения, индуцированного протонами (PIXE и μ -PIXE) при начальной

энергии $E_p = 1.5 \text{ MeV}$, размере пучка $2\text{--}4 \mu\text{m}$, токе $\approx 10^{-5} \text{ A}$ [7]. Анализ общего спектра PIXE проводился с помощью программы GUPIXWIN, что позволило получить информацию о количественном содержании элементов и стехиометрии. Для сравнения элементного состава и анализа морфологии использовали растровый электронно-ионный микроскоп Quanta 200 с EDS.

Использовался вакуумно-дуговой источник „Булат-3Т“ с ВЧ-генератором [8]. Потенциал смещения подавался на подложку от HF-генератора, который производил импульсы затухающих колебаний с частотой $\leq 1 \text{ MHz}$, длительностью импульса $60 \mu\text{s}$, частотой повторения 10 kHz . Величина отрицательного автосмещения потенциала на подложку благодаря HF-диодному эффекту составляла от 2 до 3 kV. Дополнительно использовалась RBS-схема на ионах He^+ с энергией до 1.3 MeV , угол регистрации $\theta = 170^\circ$, детектор с разрешением 16 keV . Доза ионов гелия $\approx 5 \mu\text{s}$ [5].

Для получения профилей элементов по глубине покрытия использовали стандартную программу (см. ссылку в работе [8]). XRD-анализ наноструктурных пленок проводили на 2 дифрактометрах DRON-4 и X'Pert PANtical (Holland), размер шага 0.05° , при напряжении на трубке $U = 40 \text{ V}$ и величине тока $I = 40 \text{ mA}$, излучатель — медь CuK_α . На сечениях покрытий проводился анализ морфологии, структуры и элементного состава растровым ионно-электронным микроскопом Quanta 200 3D. Исследовались механические характеристики: твердость и нанотвердость, модуль упругости на двух приборах Nanoindenter G 200 (MES System, USA) с использованием пирамидок Берковича, Виккерса, а также был использован индентор типа „Ро-квелл С“ с радиусом закругления около $200 \mu\text{m}$. На рис. 1 представлены карты распределения элементов в покрытии, полученные с помощью микропучка ионов, в зависимости от цвета (темные участки с низкой концентрацией, более светлые — с высокой концентрацией элементов).

Как видно из этих рисунков, покрытия отличаются некоторой неоднородностью распределения элементов Ti, Hf, Fe по поверхности и глубине покрытия. Количественный анализ и его стехиометрия, полученные с помощью PIXE, представлены на рис. 1, b. Как видно из полученных результатов (интегральная концентрация по глубине около $2 \mu\text{m}$), на поверхности формируется тонкая пленка из AlC, что возможно является результатом воздействия пучка протонов, а основная концентрация элементов в атомных процентах составляет

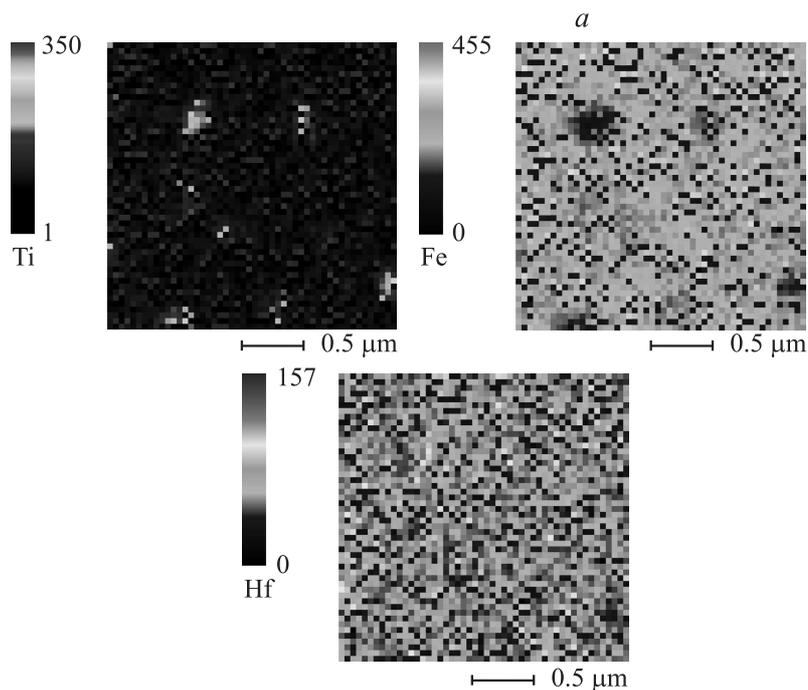


Рис. 1. *a* — карты распределения элементов (Ti; Hf; Fe), полученные на образцах стали с осажденным покрытием из Ti–Hf–N(Fe). В частности, видны локальные области размерами от 2–4 до 6–10 μm, состоящие из включений Hf, Ti, в которых резко уменьшается концентрация Fe. *b* — общий спектр PIXE (в логарифмическом масштабе), полученный от образца с покрытием Hf–Ti–N–Fe при анализе с помощью пучка протонов с энергией 1.5 MeV (спектр регистрировался кремниевым детектором).

Fe ≈ 77%, Ti ≈ 11%, Hf ≈ 11.05, Mn ≈ 0.9% и Cr = 0.01%, последние элементы, по-видимому, входят в состав подложки.

На рис. 2, *b* представлено изображение участка поверхности покрытия с отпечатком от индентора, что равно значению нанотвердости 48 ± 1 GPa; это значение нанотвердости очень высокое — около 50 GPa и соответствует, согласно современной классификации, сверхтвердому покрытию [9–12]. В то же время нанотвердость покрытия, получен-

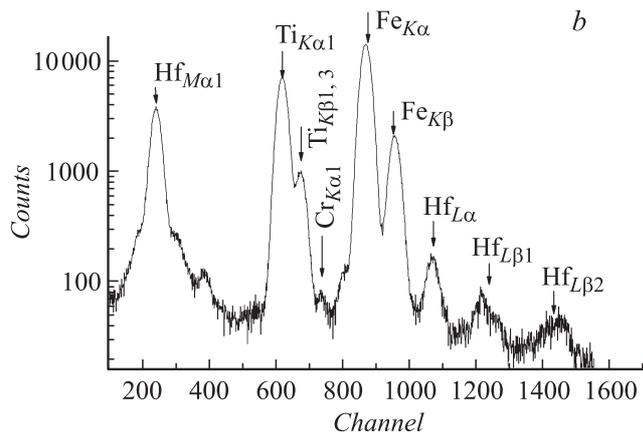


Рис. 1 (продолжение).

ная с помощью пирамидки Виккерса, дает значения 36.4 ГПа из-за того, что под покрытием находится более мягкая подложка из стали (рис. 2, *b*). Результаты XRD-анализа, полученные на образцах с этим типом покрытия, показывают, что покрытия формируются, как минимум, из двух фаз (Ti,Hf)N, (Ti,Hf)N или FeN, а размеры нанозерен, определенные из ширины пиков дифракции по Дебаю–Шерреру, составляют 4.8–10.6 нм. С помощью ТЕМ-анализа было выяснено, что в покрытии формируется смесь фаз: нанокристаллической (Ti,Hf)N с размером зерен от 3.5–7.2 нм и квазиаморфной, по-видимому, FeN, т. е. наблюдается хорошая корреляция данных XRD- и ТЕМ-анализов, показывающих, что по порядку величины размеры нанозерен примерно одинаковы. Кроме того, изменяя параметры осаждения покрытия, можно задавать стехиометрию (состав) пленки, т. е., изменяя потенциал подложки от 0, –100, –150–200 В, при одинаковом давлении азота (или смеси Ar/N), можно изменить структуру строения покрытия от столбчатой (рис. 2, *a*) при низких давлениях до нанозернистой при высоком потенциале. Трехмерные островки на поверхности пленок со столбчатой структурой выходят на поверхность граней отдельных зерен (рис. 2, *a*). Видно, что шероховатость поверхности зависит от химического состава и параметров осаждения также. Волнистость поверхности связана с механизмом роста и формированием отдельных островков

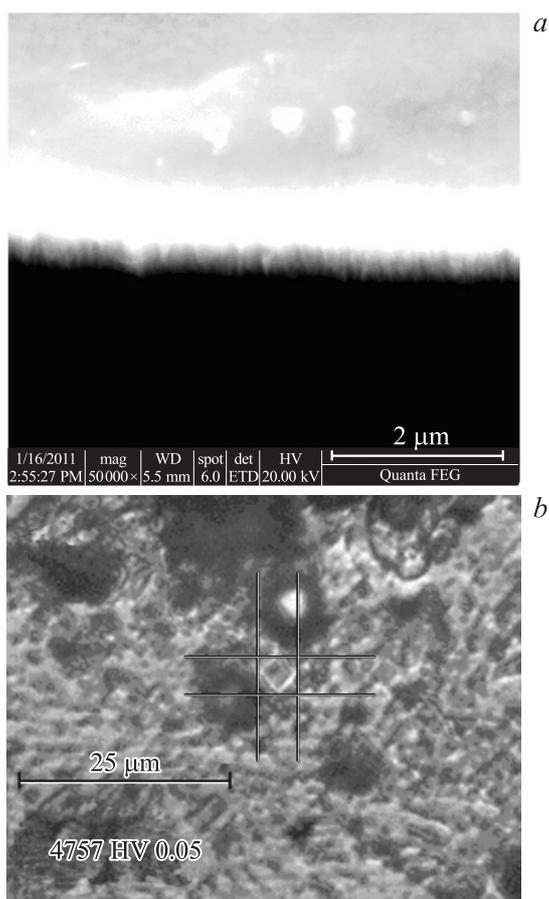


Рис. 2. *a* — покрытие Ti–Hf–(Fe)–N с колумнарной структурой: поперечное сечение покрытия; *b* — отпечаток четырехгранной пирамидки Виккерса на покрытии из Ti–Hf–Fe–N с нанотвердостью $H_V = 36.4$ ГПа.

на поверхности (механизм Вольмера–Вебера). При этом в покрытии (с помощью измерения XRD-спектров в геометрии $\theta-2\theta$ и метода $\sin^2 \varphi$) обнаружили микронапряжения сжатия, которые формируются в нанозернах и соответствуют значению сжатия $\approx 2.6\%$.

Напряжения сжатия, возникающие в плоскости роста пленки, полученные по положению пиков дифракционных линий, согласно методу $\sin^2 \varphi$, составляли около $\approx 2.78\%$.

При сепарации пучка плазмы получаемые покрытия текстурированы с разной степенью, так, например, в случае подачи на подложку высокого потенциала (-100 V) — это текстура с осью [110]. Можно также отметить то, что в нетекстурированной фракции кристаллитов их средний размер составляет около 5.8 nm , в то время как в текстурированной заметно выше и достигает $10.8\text{--}12\text{ nm}$.

В теоретических работах [9,12] с соавторами было показано, что в случае формирования нанокомпозитов с TiN-нс и $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (в виде квазиаморфной фазы) толщиной менее 1 nm (около монослоя) покрытия формируются с очень высокой твердостью (сверхтвердостью) до 80 GPa [7–11]. Необходимым и достаточным условием является окончание процесса спинодальной сегрегации по границам зерен, но для этого необходима высокая температура подложки в процессе осаждения ($600\text{--}650^\circ\text{C}$) или достаточно высокие скорости диффузии, так как в нашем случае температура подложки в процессе осаждения не превышала 300°C , то, по-видимому, процесс спинодальной сегрегации не закончен [12,13].

Представленные распределения элементов по поверхности покрытия и глубиной до $2\text{ }\mu\text{m}$ (т.е. в геометрии 3D) показывают, что действительно процесс сегрегации не закончен, и поэтому полученные значения твердости $\approx 50\text{ GPa}$ могут быть увеличены на ($15\text{--}25\%$) за счет быстрой диффузии и завершения процесса спинодальной сегрегации [14,15]. Т.е. можно утверждать, что за счет эффекта „самоупрочнения“ в сверхтвердых покрытиях нанотвердость может возрасти до $60\text{--}65\text{ GPa}$. Из результатов $\mu\text{-PIXE}$ следует, что, по-видимому, можно будет управлять процессом „самоупрочнения“ или ускорением диффузии по границам зерен, тем самым *in situ* регулируя процесс спинодальной сегрегации, контролируя и управляя распределением элементов.

Работа выполнялась в рамках проекта ГФФИ Украины Ф-41/20-2011 и проекта Т11К-058 БРФФИ Беларуси.

Авторы признательны за помощь в интерпретации результатов XRD-анализа О.В. Соболю, Харьковский технический университет (ХПИ).

Список литературы

- [1] Погребняк А.Д., Шпак А.П., Береснев В.М., Азаренков Н.А. // УФН. 2009. Т. 179(1). С. 35–64.
- [2] Андриевский Р.А., Глезер А.М. // УФН. 2009. Т. 179(4). С. 337–358.
- [3] Лаврентьев В.И., Погребняк А.Д., Сандрик Р. // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 65(1). С. 91–94.
- [4] Лаврентьев В.И., Погребняк А.Д., Сандрик Р. // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 65(8). С. 651–655.
- [5] Abrasonis G., Moller W., Xin Xin Ma // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 99. P. 065 901.
- [6] Пономарев О.Г. Оптимизация нелинейных процессов формирования пучка в ядерном сканирующем микронзонде: Автореф. дис. . . . д.ф.-м.н. 01.04.2011. Харьков. С. 36.
- [7] Zhang R.F., Argon A.S., Veprek S. // Phys. Rev. 2009. V. 79. 245426. P. 1–13.
- [8] Погребняк А.Д., Пономарев А.Г., Шпак А.П., Куницкий Ю.А. // УФН. 2012. Т. 182. № 3. С. 287–321.
- [9] Zhang R.F., Shing S.H., Veprek S. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 031 906.
- [10] Погребняк А.Д., Шпак А.П., Береснев В.М. и др. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. С. 90–97.
- [11] Veprek S., Veprek-Heijman M.J.G. // Surf. Coat. Tech. 2008. V. 202. P. 5063–5073.
- [12] Musil J., Zeman P. // Solid State Phenomena. 2007. V. 127. P. 31–36.
- [13] Musil J. Properties of hard nanocomposite thin films. 2007. Chapters in book „Nanocomposite film and coating“ (Eds S. Zhang and N. Ali). Imperial College Presse, Coven Garden London WC 29HF. London, UK, 2007. P. 281–328.
- [14] Погребняк А.Д., Соболев О.В., Береснев В.М. и др. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 19. С. 103–110.
- [15] Pogrebnyak A.D., Danilionok M.M., Uglov V.V. et al. // Vacuum. 2009. V. 83. P. 235–239.