

УДК 621.793.18

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ TiN-Cu НА ПРИНЦИПЕ СОПРЯЖЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ИСПАРЕНИЯ, МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ И РАСПЫЛЕНИЯ ИОННЫМ ПУЧКОМ¹

©2023 г. А.П. Семенов, Д.Б.-Д. Цыренов, И.А. Семенова

Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ
E-mail: alexandersemenov2018@mail.ru; dmitriyzak@mail.ru; irene_sem@mail.ru

Поступила в редакцию 30 ноября 2022 г.

После доработки 22 декабря 2022 г. принята к публикации 27 декабря 2022 г.

Получены сверхтвердые композитные покрытия TiN-Cu, синтез которых основан на принципе сопряжения режимов работы вакуумно-дугового испарителя, планарного магнетрона и плазменного источника ионов. Строение, структура и свойства композитных покрытий TiN-Cu не зависят от типа гибридных методов их синтеза. Показано, что покрытия имеют характерную однородную глобулярную структуру с размерами кристаллитов в пределах 20—50 нм и текстурируются по плоскости (111). Медь не образует собственной кристаллической фазы и не находится в кристаллической решетке других фаз, расположена на границах кристаллитов в аморфном, либо рентгеноаморфном состоянии. Содержание меди по всему профилю покрытий составляет 5—10 ат.%. Микротвердость покрытий 38—42 ГПа.

Ключевые слова: газоразрядная плазма; ионный пучок; ионное распыление; композитные покрытия; синтез; структура; строение; свойства.

Добавление меди при синтезе покрытий TiN позволяет получать композитные покрытия TiN-Cu с нанокристаллической структурой и высокими твердостью и пластичностью [1, 2]. При этом атомы меди в условиях их локализации с образованием слоя по границам кристаллитов TiN [1] блокируют рост столбчатой структуры кристаллитов TiN и приводят к наноструктурированию сверхтвердых покрытий TiN-Cu со средним размером зерен ~20 нм.

Такие композитные покрытия обладают рядом улучшенных физико-технических характеристик [2]: сверхтвердостью до 45 ГПа, низким коэффициентом трения 0,2, высокой адгезионной прочностью к металлической и твердосплавной подложкам >30 Н, повышенной степенью упругого восстановления <50%, высокой износостойкостью <2600 мкм³/(Н·м), высокой термической стабильностью до 1373 К,

увеличенной стойкостью к окислению до 1073 К. Определенный интерес представляет синтез композитных покрытий TiN-Cu путем инъекции паров меди в область синтеза TiN на основе сопряжения двух газоразрядных процессов: дугового испарения титана и магнетронного распыления меди в конструкции плазмохимического реактора [3] и реактивного магнетронного распыления титана в сочетании с распылением ионным пучком центрального медного анода магнетрона в газоразрядном устройстве на основе планарного магнетрона и плазменного ионного источника [4]. Причем продольная инъекция ионного пучка в магнетрон и распыление ионным пучком катода и центрального анода магнетрона влияют на зажигание аномального тлеющего разряда низкого давления <8·10⁻² Па в магнетроне. Экспериментально показана возможность снижения давления зажигания аномального тлеющего разряда воздействием на катод и центральный анод планарного магнетрона ускоренными ионами, инжестируемыми вдоль оси анодного электрода [5]. Доминирующими процессами

¹Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-08-00207_а) и государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, научная тема 0270-2021-0001.

зажигания аномального тлеющего разряда низкого давления ($<8 \cdot 10^{-2}$ Па) в магнетроне являются ионно-электронная эмиссия и распыление катода магнетрона ионным пучком. Продольная инжекция ионного пучка в магнетрон, сочетающая достоинства нового принципа построения газоразрядной техники выращивания покрытий в вакууме путем распыления электродов магнетрона плазменными ионами аномального тлеющего разряда и ионным пучком, существенно расширяет функциональные возможности магнетрона и позволяет принципиально улучшить его физико-технические характеристики [4—7]. Таким образом, сопряжение процессов испарения и ионного распыления потенциально открывает возможность контролируемого управления размерами кристаллитов TiN в наращиваемом покрытии.

В настоящей работе рассматривается синтез нанокомпозитных покрытий TiN-Cu на принципе сопряжения процессов вакуумно-дугового испарения, магнетронного распыления и распыления ионным пучком.

Материал и методика эксперимента. Синтез композитных покрытий TiN-Cu проводили путем инжекции паров меди в область синтеза TiN на основе сопряжения газоразрядных процессов, дугового испарения титана и магнетронного распыления меди и реактивного магнетронного распыления титана в сочетании с распылением ионным пучком центрального медного анода магнетрона. Такие процессы потенциально открывают возможность контролируемого управления размерами кристаллитов в наращиваемом покрытии, что является крайне важным, поскольку наноструктура и, как следствие, микротвердость и трещиностойкость покрытий в определенной мере зависят от концентрации примесной компоненты — меди.

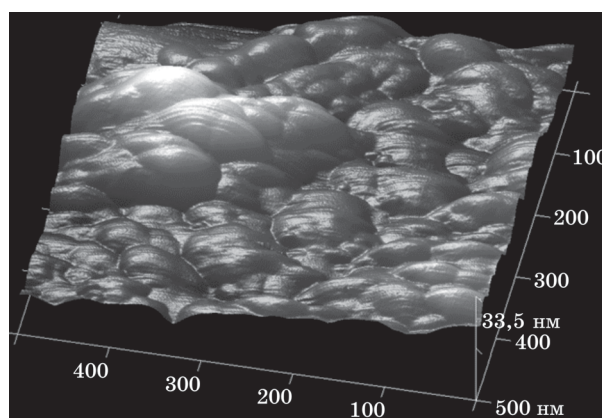
В качестве подложек использованы пластины шестигранные сменные типа 11114 (HNUM) ГОСТ 19068—80 из твердого сплава T15K6. Обычно применяются для проходных резцов и торцевых фрез.

Рентгенофазовый анализ покрытий осуществляли на дифрактометре Phaser 2D Bruker (CuK_α -излучение). Рентгеноспектральный микроанализ структуры покрытий исследовали с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6510LV JEOL (Япония) с системой микроанализа INCA Energy 350 (Oxford Instruments, Великобритания). Стро-

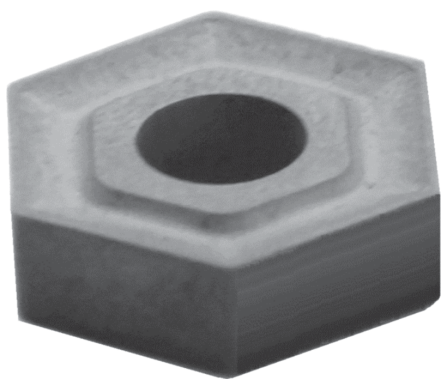
ение поверхности композитного покрытия TiN-Cu исследовали на атомно-силовом микроскопе Multi-Mode-8, микротвердость сформированных слоев — на микротвердомере ПМТ-3 М, укомплектованном цифровой камерой с программой обработки изображений отпечатков NEXSYS ImageExpert MicroHardness 2.

Результаты эксперимента и их обсуждение. Синтез композитных покрытий TiN-Cu проводили в конструкции плазмохимического реактора [3] и в газоразрядном распылительном устройстве на основе планарного магнетрона с ионным источником [4, 6, 7]. Хотя пары меди образуются в одном случае при магнетронном распылении, в другом при распылении ионным пучком, а синтез TiN — вакуумно-дуговым или магнетронным разрядами, строение, структура и свойства композитных покрытий TiN-Cu не зависят от типа процесса их синтеза. Технология и режимы получения композитных покрытий TiN-Cu гибридными методами обстоятельно описаны в работах [3, 4, 6, 7].

Исследование строения поверхности композитных покрытий TiN-Cu свидетельствует, что сформированные при температуре подложки 473—523 К покрытия толщиной ~1 мкм имеют характерную однородную глобулярную структуру (фиг. 1) с размерами кристаллитов в пределах 20—50 нм. По данным рентгенофазового анализа в слое композита отсутствуют рефлексы отражений меди. Покрытия TiN частично текстурируются по плоскости (111), хотя можно выделить рефлексы отражений, принадлежащие и плоскостям (200), (220) и (222) с несвойственными им интенсивностями. Рентгеноспектральный микроанализ структуры покрытий подтвер-



Фиг. 1. Снимок поверхности покрытия TiN-Cu, полученный на атомно-силовом микроскопе Multi-Mode-8



Фиг. 2. Шестигранная сменная пластина из твердого сплава T15K6 с покрытием TiN-Cu

ждает наличие меди в исследуемых покрытиях в количестве 5—10 ат. % по всему профилю покрытий. Вероятно, медь, не образуя собственной кристаллической фазы и не находясь в кристаллической решетке других фаз, расположена на границах кристаллитов в аморфном, либо рентгеноаморфном состоянии. Как и в работах [2, 8, 9] в процессе реакции титана и азота в парах меди, последняя вытесняется на границу между зернами TiN. Медь блокирует рост столбчатой структуры кристаллитов TiN, способствуя наноструктурированию композитных покрытий TiN-Cu. Это объясняется, с одной стороны, низким сродством меди к азоту (азот не образует соединений с медью, медь с азотом непосредственно не соединяется, невозможно получить нитрид азота Cu_3N), а с другой стороны, фазовой диаграммой системы Ti-Cu. На фазовой диаграмме Ti-Cu [10] видно, что при малых содержаниях меди (atomic percent copper) интерметаллиды стабильно не образуются. Образование интерметаллидов TiCu , Ti_2Cu , Ti_3Cu_2 , TiCu_3 происходит при высоких содержаниях меди и температурах ~1073—1173 К. Время, за которое атомы меди образуют вокруг растущего кристаллита TiN замкнутую оболочку, определяет время роста кристаллитов TiN и, как следствие, размер кристаллитов. Микротвердость покрытий составляет 38—42 ГПа. Общий вид изделия из твердого сплава T15K6 с покрытием TiN-Cu показан на фиг. 2.

Выводы. 1. Получены композитные покрытия TiN-Cu путем сопряжения режимов работы вакуумно-дугового испарителя, планарного магнетрона и плазменного источника ионов.

2. Широкие возможности упрощенной технологии изменения структуры и фазового со-

става композитов располагают к созданию наноструктурированных композитных сверхтвердых и пластичных покрытий TiN-Cu.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. He, J.L. Structure refinement and hardness enhancement of titanium nitride films by addition copper / J.L. He, Y. Setsuhara, I. Shimizu, S. Miyake // *Surface Coat. Technol.* 2001. V.137. P.38—42. Doi.org/10.1016/S0257-8972(00)01089-6.
2. Ivanov, Yu.F. Superhard nanocrystalline Ti-Cu-N coatings deposited by vacuum arc evaporation of a sintered cathode / Yu.F. Ivanov, N.N. Koval, O.V. Krysin, T. Baumbach, S. Doyle, T. Slobodsky, N.A. Timchenko, R.M. Galimov, A.N. Shmakov // *Surface Coat. Technol.* 2012. V.207. P.430—434. Doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.07.037.
3. Семенов, А.П. Установка вакуумного осаждения композитных покрытий TiN-Cu сопряженными вакуумно-дуговым и ионно-плазменным процессами / А.П. Семенов, Д.Б.-Д. Цыренов, И.А. Семенова // *Приборы и техника эксперимента.* 2017. №6. С.119—122. DOI : 10.7868/S0032816217060106.
4. Семенов, А.П. Газоразрядное распылительное устройство на основе планарного магнетрона с ионным источником / А.П. Семенов, И.А. Семенова, Д.Б.-Д. Цыренов, Э.О. Николаев // *Приборы и техника эксперимента.* 2020. №5. С.143—147. DOI : 10.31857/S0032816220050213.
5. Семенов, А.П. Свойства магнетронного разряда низкого давления в условиях инициирования пучком ускоренных ионов эмиссионных процессов на электродах разряда / А.П. Семенов, И.А. Семенова, Д.Б.-Д. Цыренов, Э.О. Николаев // *Изв. вузов. Физика.* 2020. Т.63. №10. С.102—108. DOI :10.17223/00213411/63/10/102.
6. Семенов, А.П. Физическое распыление медного анода планарного магнетрона пучком ускоренных ионов аргона энергией 1—10 кэВ / А.П. Семенов, И.А. Семенова, Д.Б.-Д. Цыренов, Э.О. Николаев // *Приборы и техника эксперимента.* 2021. №4. С.44—46. DOI : 10.31857/S0032816221040261.
7. Семенов, А.П. Планарный магнетрон с ротационным центральным анодом / А.П. Семенов, Д.Б.-Д. Цыренов, И.А. Семенова // *Вакуумная техника и технологии* — 2022 : тр. 29-й Всероссийской науч.-техн. конф. с междунар. участием (21—23 июня 2022, СПб.) ; под ред. Д.К. Кострина и С.А. Марцынюкова. — СПб. : Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2022. С.77—80). <https://vtt.etu.ru/assets/files/2022/sbornik-vtt-2022isbn-1.pdf>.
8. Myung, H.S. Microstructure and mechanical properties of Cu doped TiN superhard nanocomposite coatings / H.S. Myung, H.M. Lee, L.R. Shaginyan, J.G. Han // *Surface Coat. Technol.* 2003. V.163—164. P.591—596. DOI : 10.1016/S0257-8972(02)00627-8.
9. Myung, H.S. A study on the synthesis and formation behavior of nanostructured TiN films by copper doping / H.S. Myung, J.G. Han, J.H. Boo // *Surface Coat. Technol.* 2004. V.177, 178. P.404—408. DOI : 10.1016/j.surfcoat.2003.09.016.
10. Eremenko, V.N. Phase diagram of the system titanium-copper / V.N. Eremenko, Yu.I. Buyanov, S.B. Prima // *Powder Met. Metal Ceramics.* 1966. V.5. Is.6. P.494—502. DOI : 10.1007/BF00775543.