

# Синтез нанокристаллических покрытий TiN-Cu на принципе сопряжения процессов вакуумно-дугового испарения Ti и магнетронного распыления Cu в вакуумной установке ВУ-1Б

А.П. Семенов, Д.Б.-Д.Цыренов, И.А. Семенова, Н.Н.Смирнягина

Институт физического материаловедения СО РАН  
670047 Улан-Удэ, Россия  
e-mail: semenov@pres.bsnet.ru; alexandersemenov@mail.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-134-138

Разработан плазмохимический реактор на принципе сопряжения газоразрядных процессов в вакуумной установке ВУ-1Б, объединяющих дуговое испарение титана в азотсодержащей плазме и ионно-плазменное распыление меди с образованием паров меди. Проведен синтез покрытий TiN в парах Cu с образованием нанокристаллических композитных покрытий TiN-Cu.

## Введение

Нанесение специальных покрытий значительно улучшает физико-механические свойства поверхности режущего инструмента, деталей, узлов и агрегатов технологического оборудования [1-3]. В настоящее время широко применяются в машиностроении и металлообработке покрытия нитрида титана TiN. Покрытия характеризуются высокими значениями твердости 20-30 ГПа и низкими коэффициентами трения  $\leq 0,1$ . Основным недостатком является значительная хрупкость при ударе, которая резко сужает область их применения [4]. В [5-10] получены обещающие результаты по синтезу двухфазных нанокompозитов путем легирования покрытий TiN медью. Особый интерес вызывают исследования [11-14], связанные с разработкой новых технологий получения композитных слоев с высокой пластичностью и твердостью. Нанокристаллические защитные композитные нитридные покрытия, в частности TiN-Cu, получены при испарении в дуговом разряде композиционных катодов спеченных из порошков Ti и Cu и синтезом TiN в условиях влияния газоразрядной азотной плазмы вспомогательного дугового разряда на свойства покрытий [15]. Показано, добавление меди позволяет получать многокомпонентные нитридные покрытия состава TiN-Cu с нанокристаллической структурой. Причем атомы Cu, в условиях их локализации с образованием аморфного слоя [15] по

границам кристаллитов TiN, блокируют рост столбчатой структуры кристаллитов TiN и приводят к наноструктурированию сверхтвердых покрытий TiN-Cu со средним размером зерен  $\sim 20$  нм. Покрытия TiN-Cu [16] обладают сверхтвердостью до 45 ГПа; низким коэффициентом трения 0,2; высокой адгезионной прочностью к металлической и твердосплавной подложке  $> 30$  Н; повышенной степенью упругого восстановления  $< 50\%$ ; высокой износостойкостью  $< 2600$   $\text{мкм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$ ; высокой термической стабильностью до 1373 К; увеличенной стойкостью к окислению до 1073 К.

Применение композитных катодов затрудняет дозированное, контролируемое и управляемое добавление Cu в наращиваемое покрытие. В связи с этим предлагается новый подход создания композитных покрытий TiN-Cu путем инъекции паров меди в область синтеза TiN на основе сопряжения двух газоразрядных процессов, дугового испарения Ti и магнетронного распыления Cu, в конструкции плазмохимического реактора. Такое совмещение потенциально открывает 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.

## 1. Методика эксперимента

Для проведения процесса синтеза (осаждения) нанокристаллических композитных покрытий TiN-Cu разработан нового типа плазмо-химический реактор [17,18], на основе реконструкции стандартной вакуумной камеры серийной установки ВУ-1Б.

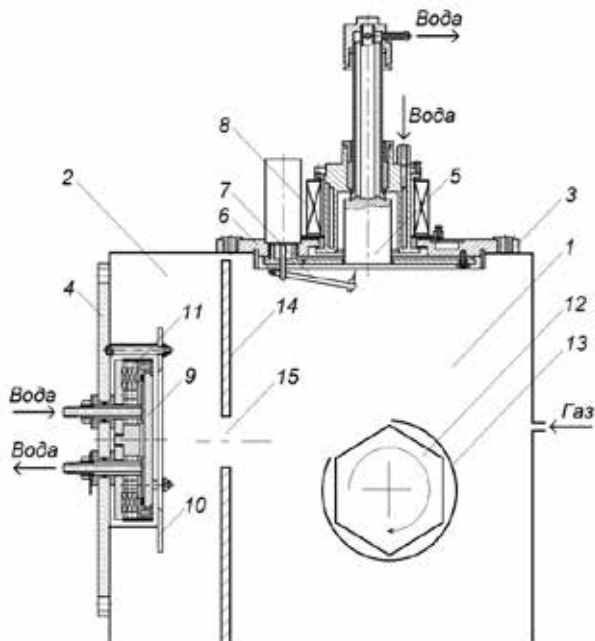


Рис. 1. Конструкция плазмохимического реактора: 1 - отсек химической реакции Ti и N, 2 - отсек парообразования Cu, 3-дуговой испаритель Ti, 4- планарный магнетрон с медным катодом, 5, 9 - катоды, 6, 10 - аноды, 7 - поджигающий электрод, 8 - магнитная катушка, 11 - магнитная система, 12 - подложкодержатель, 13 - экран, 14 - диафрагма, 15 - дозирующее отверстие



Рис. 2. Общий вид установки

Плазмохимический реактор нового типа на принципе сопряжения

газоразрядных процессов, объединяющих дуговое испарение титана в азотсодержащей плазме и ионно-плазменное распыление меди с образованием паров меди, представлен на рис.1. Общий вид установки ВУ-1Б представлен на рис. 2.

Планарный магнетрон 4 установлен вертикально на боковой стенке вакуумной камеры рис. 1. Мощность источника питания магнетрона  $\sim 3$  кВт, выходное напряжение источника питания до  $10^3$  В. Водяное охлаждение постоянных магнитов 11 обеспечивает стабильную работу магнетрона. С помощью блока управления магнетронным разрядом, производится регулировка мощности разряда рис. 3 и, как следствие, скорости распыления медной мишени 9 (катода). Магнетрон обеспечивал стабильную работу в диапазоне давлений газа азота от  $2,6 \cdot 10^{-1}$  до 12 Па при токах разряда 0,6-1 А. Напряжение горения разряда в экспериментах составляло 210-240 В и зависело от давления газа азота.



Рис. 3. Магнетронный разряд

Катод 5 вакуумно-дугового испарителя 3 выполнен из титана марки ВТ-1-0 и охлаждается проточной водой. Мощность источника питания испарителя  $\sim 2$  кВт. Характеристики дугового разряда: ток дугового разряда - от 60 до 90 А, давление рабочего газа азота - от  $2,6 \cdot 10^{-1}$  до 12 Па, напряжение горения 35-45 В.

Внутри вакуумной камеры расположен барабанного вида подложкодержатель 12.

Отсек 1 (синтеза TiN) и отсек 2 (парообразования Cu) разделены диафрагмой 14. Разделительная диафрагма 14 рис. 1, во-первых, не допускает взаимного влияния разных форм разрядов - вакуумно-дугового и магнетронного на их устойчивое стационарное горение, во-вторых, препятствует попаданию паров

титана на медный катод 9 магнетрона. Через дозирующее отверстие 15 в диафрагме 14 пары Cu проникают в отсек 1 на подложку, на которой протекает химическая реакция Ti и N в парах меди.



Рис. 4. Вакуумно-дуговой разряд с катодными пятнами

Плазмохимический реактор откачивается до остаточного давления  $6,6 \cdot 10^{-3}$  Па диффузионным насосом Н400. Предварительное разряжение обеспечивается форвакуумным насосом АВЗ-20Д.

Покрyтия TiN-Cu осаждали в парах меди в режиме испарения титана в азотсодержащей плазме, диссоциации молекулярного азота  $N_2 \leftrightarrow 2N$  и химической реакции Ti и N. Для исключения влияния материала подложки на структуру композитного слоя TiN-Cu, в качестве подложек использовались пластины плавного кварца (аморфный  $SiO_2$ ) толщиной 1 мм. Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на дифрактометре Phaser 2D Bruker ( $Cu_{k\alpha}$  - излучение). Микроструктуру слоев исследовали на микроскопе METAM PB-22. Микротвердость сформированных слоев, определяли на микротвердомере ПМТ-3. С помощью сканирующего атомно-силового микроскопа MultiMode8 изучали топологию и строение поверхности покрытия TiN-Cu.

## 2. Результаты и обсуждение

Сначала при отключенном источнике электрического питания планарного магнетрона, получены плотные поликристаллические покрытия TiN

толщиной 1-3 мкм со столбчатыми кристаллитами с гранцентрированной кубической решеткой ( $a = 0,4310 \pm 0,05$  нм), ориентированными по плоскости (111) перпендикулярно поверхности подложки и оптимизированы технологические параметры: ток вакуумно-дугового разряда 80 А, давление азота 0,27 Па. Затем подключали магнетрон и проводили осаждение TiN в парах меди, тем самым обеспечивая формирование композитного покрытия TiN-Cu при токе вакуумно-дугового разряда 80 А и токе магнетронного разряда 1 А. Покрyтие TiN-Cu частично текстурируется по плоскости (111), хотя можно выделить рефлексы отражений принадлежащие и другим плоскостям (200), (220) и (222) с несвойственными им интенсивностями [21]. Согласно РФА в слое композита присутствуют рефлексы отражений нитрида титана и меди.

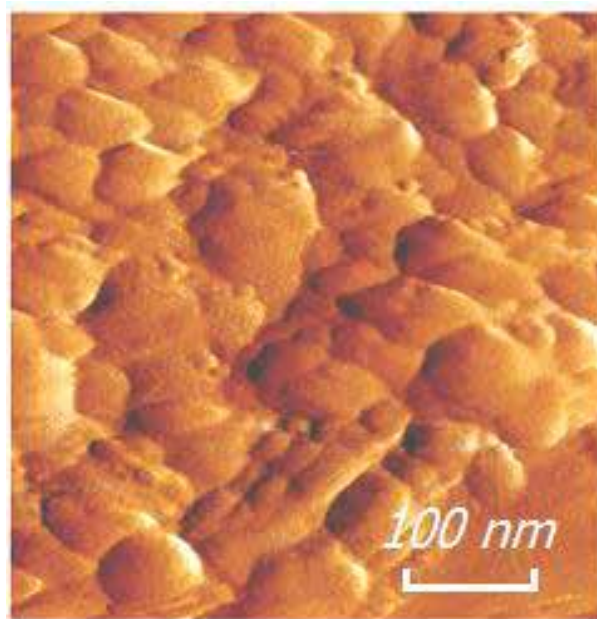


Рис. 5. Строение поверхности покрытия композита TiN-Cu

Следует отметить, что интенсивность рефлексов меди на рентгенограмме очень мала и находится на уровне фона. С уменьшением тока дугового разряда до 60 А и тока магнетронного разряда до 0,6 А, повышении давления до 12 Па устойчиво проявляется присутствие меди, наблюдаются рефлексы меди с интенсивностью 10%.

На рис. 5 представлено строение поверхности композитного покрытия TiN-Cu. Капельная фаза отсутствует, покрытие имеет однородную глобулярную структуру, с размерами кристаллитов в пределах 50-100 нм. Микротвердость покрытия TiN-Cu составляет 35-38 ГПа. Благодаря тому, что в условиях эксперимента, как и в [15] в процессе реакции Ti и N в парах Cu, Cu вытесняется на границу между зернами TiN. Медь блокирует рост столбчатой структуры кристаллитов TiN, способствуя наноструктурированию композитных покрытий TiN-Cu. Этому свидетельствует, с одной стороны, атомарный N не образует соединений с Cu (с азотом медь непосредственно не соединяется, невозможно получить нитрид азота Cu<sub>3</sub>N). С другой, фазовая диаграмма системы Ti-Cu [22] показывает, что при малых содержаниях atomic percent copper интерметаллиды стабильно не образуются, к тому же интерметаллиды TiCu, Ti<sub>2</sub>Cu, Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>, TiCu<sub>3</sub> образуются при высоких atomic percent copper и температурах ~ 1073-1173 К.

## Заключение

Разработан новый плазмохимический реактор на основе сочетания свойств дугового и магнетронного разрядов [23,24]. Получены нанокристаллические композитные покрытия TiN-Cu, путем сопряжения режимов работы вакуумного дугового испарителя и планарного магнетрона [25,26,27]. Сформированы композитные покрытия TiN-Cu. Широкие возможности упрощенной технологии изменения структуры и фазового состава располагают к созданию нанокристаллических композитных сверхтвердых и пластичных покрытий TiN-Cu [28,29].

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ФАНО России (проект № 0336-2016-0005) и при частичной поддержке РФФИ (проект № 15-48-04086-р\_сибир\_а).*

## Список литературы

- [1]. Волосова М.А. // Наука и технологии. Итоги диссертационных исследований. Т. I. М.: Российская академия наук, 2009. С. 75-81.
- [2]. Берлин Е.В., Коваль Н.Н., Сейдман Л.А. Плазменная химико-термическая обработка поверхности стальных деталей. М.: Техносфера, 2012. 464 с.
- [3]. Волосова М.А., Григорьев С.Н. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2010. № 6. С. 37-42.
- [4]. Myung H.S., Lee H.M., Shaginyan L.R., Han J.G. // Surface and Coatings Technology. 2003. Vol. 163-164. P. 591-596. doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00627-8
- [5]. He J.L., Setsuhara Y., Shimizu I., Miyake S. // Surface and Coatings Technology. 2001. Vol. 137. P. 38-42. doi.org/10.1016/S0257-8972(00)01089-6
- [6]. Pribytkov G.A., Korosteleva E.N., Psakhie S.G., Goncharenko I.M., Ivanov Yu.F., Koval N.N., Shanin P.M., Gurskih A.V., Korjova V.V., Mironov Yu.P. // Proceedings of 7 Int. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. Tomsk: Publishing house of the IOA SB RAS, 2004. P. 163-166.
- [7]. Кортаев А.Д., Мошков В.Ю., Овчинников С.В., Пинжин Ю.П., Савостиков В.М., Тюменцев А.Н. // Физическая мезомеханика. 2005. Т. 8. № 5. С. 103-116.
- [8]. Дробышевская А.А., Сердюк Г.А., Фурсова Е.В., Береснев В.М. // ФП ФИП PSE. 2008. Т. 6. № 1-2. С. 81-88.
- [9]. Сергеев В.П., Федорищева М.В., Воронов А.В., Сергеев О.В., Попова Н.А., Козлов Э.В. // Вестник Новгородского государственного университета. 2005. № 34. С. 17-21.
- [10]. Musil J., Vlcek J., Zeman P., Setsunara Y., Miyake S., Konuma S., Kumagai M., Mitterer C. // Japanese Journal of Applied Physics. 2002. Vol. 41. № 11A. P. 6529-6533. doi.org/10.1143/JJAP.41.6529
- [11]. Peleg J., Zevin L.Z., Lungo S., Croitoru N. // Thin Solid Films. 1991. Vol.197. Issues 1-2. P.117-128. doi:10.1016/0040-6090(91)90225-M
- [12]. Сергеев В.П., Яновский В.П., Параев Ю.Н., Сергеев О.В., Козлов Д.В., Журавлев С.А. // Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7. № Спец2. С. 333-337.
- [13]. Цыренов Д.Б.-Д., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н., Милонов А.С., Дашеев Д.Э., Семенова И.А. // Наука и технологии. Итоги диссертационных исследований. Т. II. М.: Российская академия наук, 2014. С. 5-12.
- [14]. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф., Крысина О.В., Лопатин И.В., Шугуров В.В. // Труды IV международного Крейнделевского семинара

«Плазменная эмиссионная электроника», Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2012. С. 150–156.

[15]. Крысина О.В. Генерация газометаллической плазмы в дуговых разрядах низкого давления для синтеза многокомпонентных нанокристаллических защитных покрытий. Дисс... канд. техн. наук. Томск. 2016. 199 с.

[16]. Ivanov Yu.F., Koval N.N., Krysina O.V., Baumbach T., Doyle S., Slobodsky T., Timchenko N.A., Galimov R.M., Shmakov A.N. // *Surface and Coatings Technology*. 2012. Vol. 207. P. 430–434. doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.07.037

[17]. Tsyrenov D.B.-D., Semenov A.P., Smirnyagina N.N. // *Abstracts International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects*. Tomsk: Publishing house of IAO SB RAS, 2014. P. 359.

[18]. Tsyrenov D.B.-D., Semenov A.P., Smirnyagina N.N., Milonov A.S., Dashev D.E., Semenova I.A. Modernization features of vacuum installation based on low-pressure arc category for composite TiN(Cu) layers formation // *Abstracts 26<sup>th</sup> Symposium on plasma physics and technology*. Czech Republic, Prague: Czech Technical University, 2014. Vol. 1. № 2. P. 83.

[19]. Цыренов Д.Б.-Д., Семенов А.П., Сушенцов Н.И. // *Труды III Международного Крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника»*. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2009. С. 129-132.

[20]. Tsyrenov D.B.-D., Semenov A.P., Smirnyagina N.N. // *Acta Polytechnica*. 2015. Vol. 55(2). P. 136–139. doi:10.14311/AP.2015.55.0136

[21]. Цыренов Д.Б.-Д., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н., Семенова И.А., Милонов А.С. // *Труды V Международного Крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника»*. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2015. С.202-209.

[22]. Eremenko V.N., Buyanov Yu.I., Prima S.B. // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1966. Vol. 5. Issue 6. P. 494–502. doi:10.1007/BF00775543

[23]. Семенов А.П., Цыренов Д.Б.-Д., Семенова И.А. Установка вакуумного осаждения композитных покрытий TiN-Cu сопряженными вакуумно-дуговым и ионно-плазменными процессами // *Приборы и техника эксперимента*. 2017. № . 6. С. 119-122.

[24]. Патент № 2649355 С1 RU, МПК С23С 14/24, С23С 14/06, В82В 3/00, В23В 27/14 // Способ синтеза композитных покрытий TiN-Cu и устройство для его осуществления / А.П.Семенов, Д.Б.-Д. Цыренов, И.А.Семенова. - № 2017115297 заявл. 28.04.2017; опубл. 02.04.2018. - Бюл. № 10. – 14 с.

[25]. Tsyrenov D.D.-D., Semenov A.P., Smirnyagina N.N. // *Abstracts 5<sup>th</sup> International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (13<sup>th</sup> International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows)*. Tomsk: 2016. P. 292.

[26]. Цыренов Д. Б.-Д., Семенов А. П., Смирнягина Н. Н. // *Сборник материалов VI Всероссийской конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи*. М.: 2016, ИМЕТ РАН. С. 463-464.

[27]. Tsyrenov D.B.-D., Semenov A.P., Smirnyagina N.N. // *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*. - 2017. - Vol. 830. - N 012091.

[29]. Цыренов Д.Б.-Д., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н., Семенова И.А. // *Труды XXVII международной конференции «Радиационная физика твердого тела»*. – Севастополь: 2017, Издательство ФГБНУ «НИИ ПМТ». – С. 285-294.