

INFLUENCE OF THE CONDITIONS OF REACTIVE ANODIC EVAPORATION OF TITANIUM IN HEXAMETHYLDISILAZANE VAPORS ON THE FORMATION RATE AND HARDNESS OF TiSiCN COATINGS

*Andrey Igorevich Menshakov^{1, 2a}, Yulia Andreevna Bryukhanova^{1, 2},
Polina Andreevna Skorynina³, Anatoly Ivanovich Medvedev¹*

¹ Institute of Electrophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Amundsen str. 106, Yekaterinburg, 620016, Russia

² Ural Federal University, Mira str. 19, Yekaterinburg, 620002, Russia

³ Institute of Engineering Science UB RAS, Komsomolskaya str. 34, Yekaterinburg, 620049, Russia

^a menshakovandrey@mail.ru

ABSTRACT

The paper presents the results of a study of the influence of the synthesis conditions of nanocomposite TiSiCN coatings by the method of reactive anodic evaporation of titanium in a vapor-gas medium containing hexamethyldisilazane vapors on the rate of their formation and microhardness. The investigated method of obtaining coatings, where titanium evaporation and plasmochemical decomposition of organosilicon precursor molecules in a reactive gas medium is carried out in a single discharge cell based on a self-heating hollow cathode, is promising because it provides generation of a metal vapor stream without microdrops, an independent change within a wide range of synthesis conditions such as the composition and pressure of a vapor-gas mixture, metal vapor flow and the precursor flow and the degree of their activation, the density and energy of the ion flux to the surface of the forming coating. It is shown that this method provides high (up to 10 microns/h) synthesis rates of nanocomposite TiSiCN coatings with hardness up to 38–40 GPa. An increase in the flow of metal vapors, precursor vapors and discharge current leads to a monotonous increase in the rate of coating formation. At the same time, the microhardness of the coatings decreases with an increase in the discharge current from 10 to 50 A and nonmonotonically depends on the hexamethyldisilazane vapor flow in the range of 0–1,5 g/h, which is associated with a change in the chemical composition and the content of the nanocrystalline phase in the coatings.

KEYWORDS

Nanocomposite coatings; TiSiCN; anodic evaporation; plasma chemical deposition; arc discharge; self-heating hollow cathode.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ РЕАКТИВНОГО АНОДНОГО ИСПАРЕНИЯ ТИТАНА В ПАРАХ ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛАЗАНА НА СКОРОСТЬ ФОРМИРОВАНИЯ И ТВЕРДОСТЬ TiSiCN ПОКРЫТИЙ

*Андрей Игоревич Меньшаков^{1, 2a}, Юлия Андреевна Брюханова^{1, 2},
Полина Андреевна Скорынина³, Анатолий Иванович Медведев¹*

¹ Институт электрофизики УрО РАН, Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

² Уральский федеральный университет, Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

³ Институт машиноведения УрО РАН, Россия, 620049, Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34

^a menshakovandrey@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В работе представлены результаты исследования влияния условий синтеза нанокompозитных TiSiCN покрытий методом реактивного анодного испарения титана в парогазовой среде, содержащей пары гексаметилдисилазана, на скорость их формирования и микротвердость. Исследуемый метод получения покрытий, где в одной разрядной ячейке на основе самонакаливаемого полого катода осуществляется испарение титана и плазмохимическое разложение молекул кремнийорганического прекурсора в реактивной газовой среде, является перспективным, поскольку обеспечивает генерацию потока паров металла без микрокапель, независимое изменение в широких пределах таких условий синтеза, как состав и давление парогазовой смеси, потоки паров металла и прекурсора и степень их активации, плотность и энергию ионного потока на поверхность формирующегося покрытия. Показано, что данный метод обеспечивает высокие (до 10 мкм/ч) скорости синтеза нанокompозитных TiSiCN покрытий с твердостью до 38–40 ГПа. Увеличение потока паров металла, паров прекурсора и тока разряда приводит к монотонному росту скорости формирования покрытий. При этом микротвердость покрытий снижается с ростом тока разряда с 10 до 50 А и немонотонно зависит от потока паров гексаметилдисилазана в диапазоне 0–1,5 г/ч, что связано с изменением химического состава и содержанием нанокристаллической фазы в составе покрытий.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Нанокompозитные покрытия; TiSiCN; анодное испарение; плазмохимическое осаждение; дуговой разряд; самонакаливаемый полый катод.

Введение

Одними из перспективных защитных покрытий являются нанокompозитные TiSiCN-покрытия, обладающие уникальным сочетанием физических свойств. Высокая термостойкость и стойкость к окислению [1] позволяют использовать их в экстремальных условиях в агрессивных средах, например, на деталях авиационных или ракетных двигателей. Хорошие антифрикционные свойства [2–5], высокая твердость и хорошая ударная вязкость позволяют использовать их на режущих инструментах (резцах, сверлах, и т.д.), высокая стойкость к пылевой эрозии позволяет использовать покрытие для защиты лопаток газотурбинных двигателей [6]. Они также обладают хорошей биосовместимостью [7] и подходят для биомедицинских применений. На сегодняшний день такие четырехкомпонентные покрытия синтезируют с помощью ряда физико-химических методов, в их числе активируемое плазмой химическое осаждение (PECVD) [8, 9], либо физическое осаждение с применением магнетронных или вакуумно-дуговых способов генерации плазмы. Альтернативный подход, сочетающий физическое (PVD) [10, 11] и химическое (PECVD) осаждение, был предложен в работах [12–14]. С помощью дугового разряда с самонакаливаемым полым катодом (СНПК) создается плотная плазма в большом объеме, поток паров металла генерируется анодным испарением из тигля, нагреваемого электронным потоком из плазмы,

а в качестве источника кремния используется жидкий кремнийорганический прекурсор, испаряемый и активируемый в плазме. Такой подход позволяет создавать активную парогазовую среду, состоящую из продуктов разложения кремнийорганических молекул и паров титана, при этом контролировать их содержание и степень активации в газовой смеси. При этом поток испаряемого металла не содержит микрокапель, нарушающих структуру покрытия, поэтому нет необходимости в использовании систем фильтрации плазмы, существенно снижающих плотность ионного тока. Кроме того, достоинством данного способа является возможность независимо и в широких пределах менять практически все условия синтеза, влияющие на свойства получаемых покрытий. Целью данной работы является исследование влияния различных условий генерации активной парогазовой среды на скорость формирования и микротвердость получаемых покрытий.

1. Экспериментальный метод

Эксперименты проводились на установке, схематически показанной на рис. 1. Конструкция газоразрядной системы подробно описана в [15]. Газоразрядная система оснащена полым цилиндрическим катодом, изготовленным из порошка TiN, и секционным анодом. Одна секция, изготовленная из нержавеющей стали, имела водяное охлаждение, вторая секция анода представляла собой тигель (графит МПГ-7), в который помещался титан (BT1-0). Такая схема питания позволяла независимо изменять токи в цепи каждой анодной секции. Ток в цепи охлаждаемого анода I_d варьировался в пределах 0–50 А, в цепи тигля ток I_{cr} регулировался в пределах 0–15 А. Пары прекурсора напускались через испаритель, расположенный на расстоянии 10 см от образцов. В качестве прекурсора использовали гексаметилдисилазан (ГМДС). Поток прекурсора Q_{HMDS} регулировался в диапазоне 0–10 г/ч с помощью цифрового регулятора расхода жидкости Mini Cori-Flow (Bronkhorst).

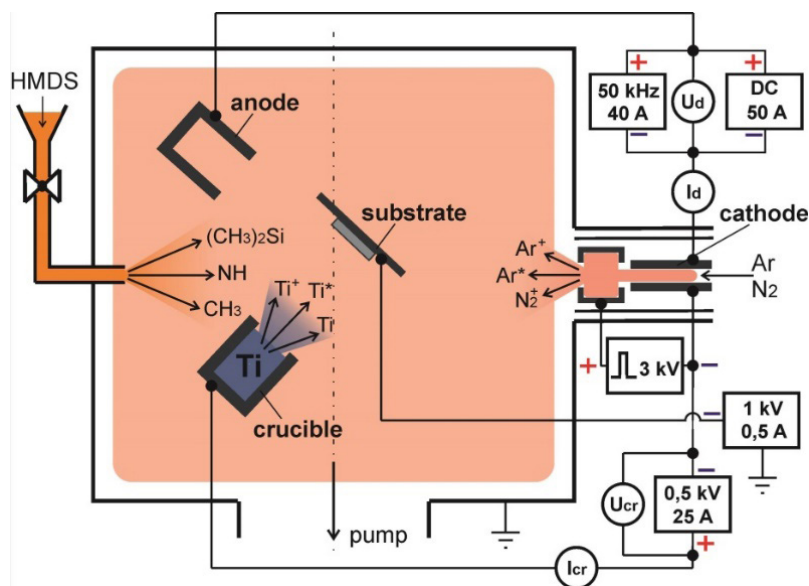


Рис. 1. Электродная схема газоразрядной системы

Fig. 1. Electrode diagram of the gas discharge system

Образцы из нержавеющей стали (12Х18Н10Т) помещались в промежуток между катодом и анодом на расстоянии 8 см от тигля на изолированном держателе, к которому прикладывалось напряжение смещения. Перед циклом осаждения проводилась ионная очистка образцов в течении 10 минут ионами Ag с энергией 1 кэВ, после очистки энергия уменьшалась до 70–100 эВ. Затем подавалось напряжение на тигель, в результате часть тока разряда переключалась на него. Для улучшения адгезии покрытия к подложке сначала наносился подслои титана толщиной 200–300 нм, затем подавался азот, и для обеспечения более плавного градиента свойств от подложки к твердому покрытию проводилось осаждение TiN в течение 2–3 минут, после чего в камеру подавался гексаметилдисилазан. Толщина покрытий измерялась методом истирания стальным (VK6) шариком поверхности образца на приборе Calotest (CSM Instruments) с точностью до 0,1 мкм. Твердость полученных покрытий измерялась методом микроиндентирования

на приборе SHIMADZU DUH-211S с нагрузкой 20 мН.

2. Результаты и обсуждение

Были получены покрытия при различных значениях тока разряда и потоках прекурсора. Наноконструктивная структура покрытий подтверждается комплексным анализом их состава и структурнофазового состояния. Изменением тока I_{cr} в цепи тигля от 1 до 10 А поток паров титана менялся в диапазоне $\sim 10^{-5}$ – 10^{-3} г/с см², а скорость осаждения Ti на подложку соответственно менялась от 0,7 до 6 мкм/ч. При испарении титана в азотсодержащей среде в отсутствие ГМДС на обрабатываемой поверхности формируется покрытие TiN с преимущественной ориентацией (200) (рис. 2) и микротвердостью 24–27 ГПа, размер кристаллитов 6–7 нм. Добавление ГМДС приводит к изменению его рентгенофазового состояния (рис. 2) и увеличению микротвердости до 33–42 ГПа, а также к росту скорости осаждения покрытий.

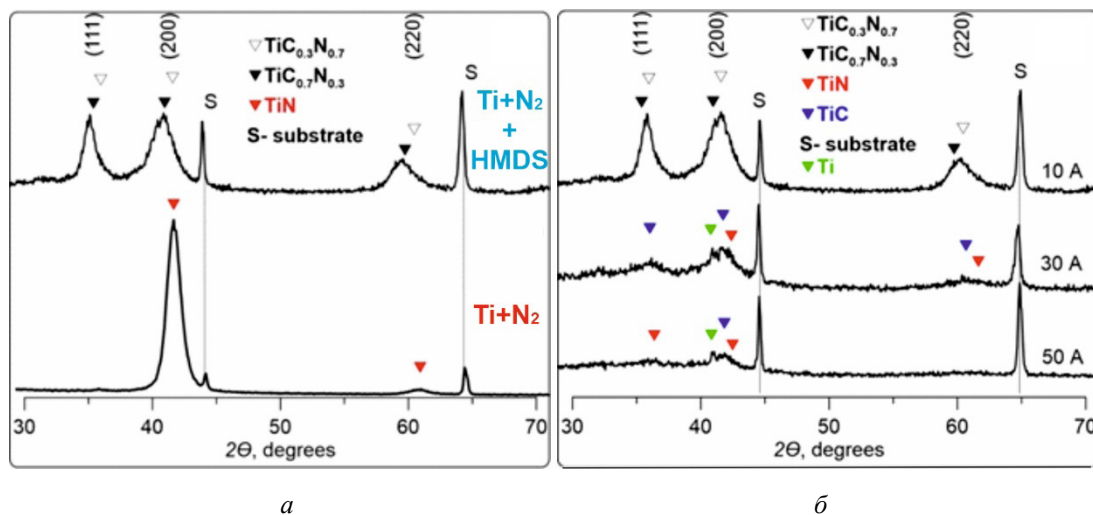


Рис. 2. Рентгенограммы покрытий при различных составах парогазовой смеси (а) и при различных значениях тока разряда I_d (б)

Fig. 2. XRD patterns of coatings at different compositions of the vapor-gas mixture (a) and at different values of the discharge current I_d (b)

В присутствии в парогазовой смеси ГМДС на обрабатываемой поверхности образуется твердый раствор на основе фаз $\text{TiC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$ (PDF № 42–1488, куб., период $a = 4,2644 \text{ \AA}$) и $\text{TiC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$ (PDF № 42–1489, куб., период $a = 4,2971 \text{ \AA}$) [16]. Однако в наблюдаемых фазах $\text{TiC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$ (содержание 70%, ОКР $\approx 4,5 \text{ нм}$, период $a = 4,330 \text{ \AA}$) и $\text{TiC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$ (содержание 22%, ОКР $\approx 7 \text{ нм}$, период $a = 4,388 \text{ \AA}$), периоды решетки значительно увеличены по сравнению с литературными данными. Возможно, это свидетельствует о наличии твердого раствора на основе этих фаз, а причиной увеличения решетки могут быть внедренные в нее атомы кремния. Результаты РФА свидетельствуют о том, что кремний в составе покрытия находится либо в форме твердого раствора, либо в составе аморфной матрицы на основе SiCN , что согласуется с известными литературными данными.

С ростом тока разряда в наших экспериментах, с одной стороны, увеличивается степень разложения прекурсора в газовой фазе при увеличении концентрации плазмы и интенсификации плазмохимических процессов в объеме, что может объяснять увеличение скорости роста покрытий с током I_d (рис. 3, б). С другой стороны, растет плотность ионного тока и степень ионного воздействия на поверхность растущего покрытия. В условиях избытка прекурсора в плазме с увеличением тока, по-видимому, преобладает процесс полимеризации ГМДС на поверхности, при этом формирование кристаллитов замедляется из-за слишком малого значения j_i/j_0 даже при высоких значениях тока разряда. Вероятно, снижение твердости с током I_d (рис. 3, б) связано с более глубоким разложением исходных молекул прекурсора и уменьшением доли нанокристаллической фазы в составе покрытия, о чем свидетельствует относительное снижение интенсивности линий на рентгенограммах (рис. 2, б).

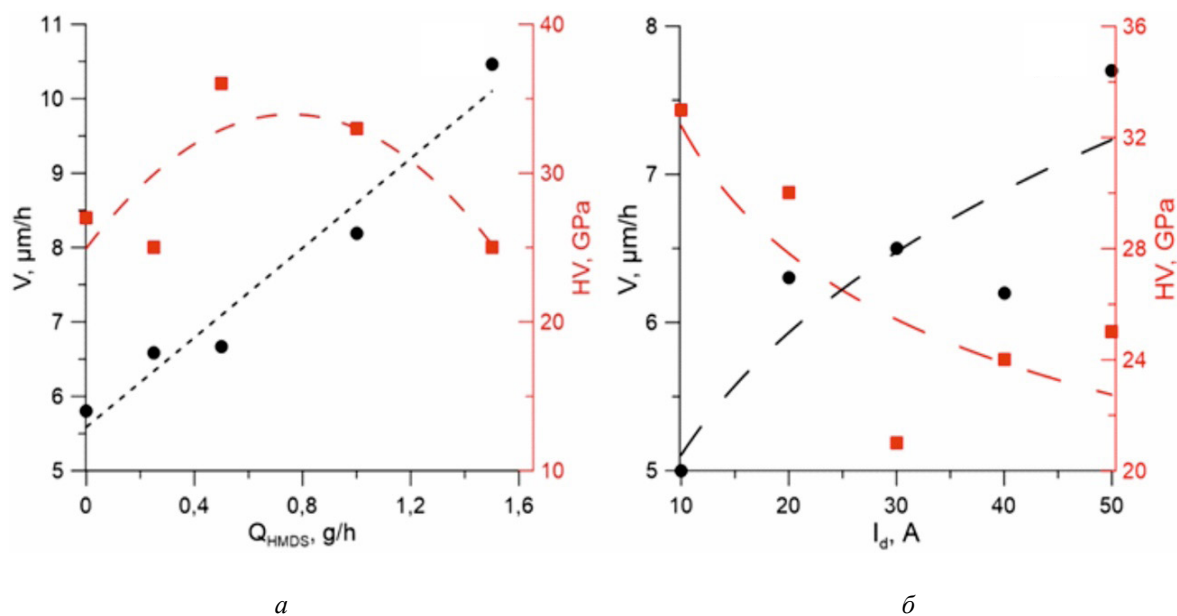


Рис. 3. Зависимости скорости осаждения покрытий (черная) и их микротвердости (красная) от потока паров прекурсора Q_{HMDS} (а) и тока разряда I_d (б)

Fig. 3. Dependences of the deposition rate of coatings (black) and their hardness (red) on the discharge current I_d (б) and the flow of HMDS Q_{HMDS} (а)

Таблица 1. Химический состав TiSiCN покрытий**Table 1.** Chemical composition of TiSiCN coatings

QHMS, g/h	h, um/h	Ti, at%	Si, at%	C, at%	N, at%
0,25	7,8	63,4	6,3	8,3	22
0,5	8	59,6	9,7	10,6	20,1
1	8,8	59	12,6	13,4	15
1,5	10,5	57	16,6	16	10,4

Увеличение потока паров ГМДС до 1,5 г/ч приводит к линейному росту скорости формирования покрытия до 10,5 мкм/ч (рис. 3, а). При этом микротвердость покрытия немотонно зависит от Q_{HMDS} . Химический анализ состава покрытий, полученных при токе на тигель 6 А и токе разряда 12 А при различных значениях потока ГМДС, представлен в табл. 1. Из полученных данных видно, что увеличение QHMDS с 0,25 до 1,5 г/ч приводит к увеличению содержания кремния с 6,3 до 16,6 ат.%. При этом оптимальным значением с точки зрения микротвердости является содержание кремния ~10%, при котором микротвердость поукрытий составила 38–40 ГПа. Возможно, снижение микротвердости с дальнейшим ростом потока ГМДС и, соответственно, содержания Si в покрытии, обусловлено, как и в [17–20], увеличением доли аморфной компоненты в покрытии.

Выводы

Изменением тока на тигель, концентрации плазмы и потока паров прекурсора можно изменять в широких пределах как скорость осаждения покрытия, так и его состав, структурно-фазовое состояние и физические свойства. Скорость роста покрытия практически линейно зависит от скорости испарения титана, тока разряда на вспомогательный анод, а также от потока паров прекурсора и достигает свыше 10 мкм/ч при потоке ГМДС 1,5 г/ч, токе на тигель $I_{\text{cr}} = 6$ А и токе разряда $I_{\text{d}} = 12$ А. Микротвердость полученных покрытий достигает 38–40 ГПа при токе разряда 12 А, токе на тигель 6 А, потоке ГМДС 0,5 г/ч и относительном содер-

жании кремния ~10%, с дальнейшим ростом потока микротвердость снижается. Увеличение тока разряда приводит к снижению микротвердости покрытий, что может быть связано с уменьшением доли нанокрисаллической фазы в составе покрытий.

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-79-10059).

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 20-79-10059).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Endler I., Höhn M., Schmidt J., Scholz S., Herrmann M., Knaut M. Ternary and quaternary TiSiN and TiSiCN nanocomposite coatings obtained by Chemical Vapor Deposition // *Surface and Coatings Technology*. 2013. V. 215. P. 133–140. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.10.067.
2. Xu H., Nie X., Wei R. Tribological behavior of a TiSiCN coating tested in air and coolant // *Surf. Coating Technol.* 2006. V. 201, Iss. 7. P. 4236–4241. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.08.066.
3. Gurrappa I. Characterization of titanium alloy Ti-6Al-4V for chemical, marine and industrial applications // *Materials Characterization*. 2003. V. 51, Iss. 2–3. P. 131–139. DOI: 10.1016/j.matchar.2003.10.006.
4. Zhou Y. G., Zeng W. D., Yu H. Q. An investigation of a new near-beta forging process for titanium alloys and its application in aviation components // *Materials Science and Engineering: A*. 2005. V. 393, Iss. 1–2. P. 204–212. DOI: 10.1016/j.msea.2004.10.016.
5. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coating // *Surface and Coatings Technology*. 2000. V. 125, Iss. 1–3. P. 322–330. DOI: 10.1016/s0257-8972(99)00586-1.

6. Wei R., Langa E., Rincon C., Arps J.H. Deposition of thick nitrides and carbonitrides for sand erosion protection // *Surface and Coatings Technology*. 2006. V. 201, Iss. 7. P. 4453–4459. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.08.091.
7. Hatem A., Lin J., Wei R., Torres R. D., Laurindo C., de Souza G. B., Soares P. Tribocorrosion behavior of low friction TiSiCN nanocomposite coatings deposited on titanium alloy for biomedical applications // *Surface and Coatings Technology*. 2018. V. 347. P. 1–12. DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2018.04.049.
8. Li J., Wang Y., Yao Y., Wang Y., Wang L. Structure and tribological properties of TiSiCN coating on Ti6Al4V by arc ion plating // *Thin Solid Film*. 2017. V. 6090. Article number 36261. DOI: 10.1016/j.tsf.2017.09.053.
9. Yuan Y., Qin Z., Yu D. H., Wang C. Y., Sui J., Lin H., Wang Q. Relationship of microstructure, mechanical properties and hardened steel cutting performance of TiSiN-based nanocomposite coated tool // *Journal of Manufacturing Processes*. 2017. V. 28, Part 2. P. 399–409. DOI: 10.1016/j.jmapro.2017.07.007.
10. Lee S. Y., Kim S. D., Hong Y. S. Application of the duplex TiN coatings to improve the tribological properties of Electro Hydrostatic Actuator pump parts // *Surface and Coatings Technology*. 2005. V. 193. P. 266–271. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.07.053.
11. Vaz F., Machado P., Rebouta L., Mendes J. A., Lanceros-Mendez S., Cunha L., Nascimento S. M. C., Goudeau Ph., Riviere J. P., Alves E., Sidor A. Physical and morphological characterization of reactively magnetron sputtered TiN films // *Thin Solid Films*. 2002. V. 420–421. P. 421–428. DOI: 10.1016/S0040-6090(02)00812-X.
12. Menshakov A. I., Bruhanova Yu. A., Surko Yu. S., Skorynina P. A. Investigation of the plasma composition of a discharge with a self-heating hollow cathode and an active anode in a gas mixture with titanium and hexamethyldisilazane vapors // *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. V. 2064. Article number 012046. DOI: 10.1088/1742-6596/2064/1/012046.
13. Wang Y., Li J., Dang C., Wang Y., Zhu Y. Influence of bias voltage on structure and tribocorrosion properties of TiSiCN coating in artificial seawater // *Materials Characterization*. 2017. V. 127. P. 198–208. DOI: 10.1016/j.matchar.2017.03.012.
14. Lin J., Wei R., Bitsis D. C., Lee P. M. Development and evaluation of low friction TiSiCN nanocomposite coatings for piston ring applications // *Surface and Coatings Technology*. 2016. V. 298. P. 121–131. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2016.04.061.
15. Menshakov A. I., Bruhanova Yu. A., Kukharenko A. I., Zhidkov I. S. Synthesis of Nanocomposite TiSiCN Coatings by Titanium Evaporation and Organosilicon Compound Activation in Hollow Cathode Arc Discharge // *Membranes*. 2022. V. 12, Iss. 3. DOI: 10.3390/membranes12030321.
16. El-Rahman A. M. A., Wei R.. A comparative study of conventional magnetron sputter deposited and plasma enhanced magnetron sputter deposited Ti–Si–C–N nanocomposite coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2014. V. 241. P. 74–79. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.08.049.
17. Arab Pour Yazdi M., Lomello F., Wang J., Sanchette F., Dong Z., White T., Wouters Y., Schuster F., Billard A. Properties of TiSiN coatings deposited by hybrid HiPIMS and pulsed-DC magnetron co-sputtering // *Vacuum*. 2014. V. 109. P. 43–51. DOI: 10.1016/j.vacuum.2014.06.023.
18. Mattox D. M., Kominiak G. J. Structure Modification by Ion Bombardment during Deposition // *J. Vac. Sci. Technol.* 1989. V. 9. P. 528–534. DOI: 10.1116/1.1316677.
19. Lee M. K., Kang H. S., Kim W. W., Kim J. S., Lee W. J. Characteristics of TiN film deposited on stellite using reactive magnetron sputter ion plating // *J. Mater. Res.* 1997. V. 12. P. 2393–2400. DOI: 10.1557/JMR.1997.0317.
20. Tkadletz M., Mitterer C., Sartory B., Letofsky-Papst I., Czettel C., Michotte C. The effect of droplets in arc evaporated TiAlTaN hard coatings on the wear behavior // *Surf. Coat. Technol.* 2014. V. 257. P. 95–101. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.01.010.