

Структурные исследования системы «нитридное покрытие/подложка из силумина» после воздействия импульсным электронным пучком

О.В. Крысина, Ю.Ф. Иванов, Н.А. Прокопенко, А.Д. Тересов, Е.А. Петрикова, О.С. Толкачев

*Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия
krysina@opee.hcei.tsc.ru*

Аннотация. Работа направлена на изучение особенностей формирования поверхностного слоя образцов после комбинированной обработки, включающей вакуумно-дуговое нанесение покрытия нитрида титана на силумин эвтектического состава и последующую обработку системы «нитридное покрытие/подложка из силумина» импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности. Проведены детальные исследования с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии. Выявлены особенности структуры и фазового состава системы в зависимости от режима электронно-пучковой обработки.

Ключевые слова: вакуумно-дуговое осаждение, электронный пучок, просвечивающая электронная микроскопия, структура.

1. Введение

Для формирования в поверхностных слоях материалов неравновесных многофазных состояний, которые обеспечивают существенное улучшение эксплуатационных характеристик изделий, а порой их уникальные свойства, применяется комбинированная электронно-ионно-плазменная обработка материалов, которая может включать азотирование поверхностного слоя (толщиной от единиц до сотен микрометров), осаждение тонкого (~0.1–1 мкм) твердого или сверхтвердого (≥ 40 ГПа) покрытия и воздействие на поверхность электронным пучком (выглаживание рельефа поверхности, миксинг системы покрытие/подложка, сплавление твердого покрытия в более легкоплавкую подложку). Причем все эти операции можно проводить в различной последовательности и количестве, что может привести к новым, ранее неполученным состояниям материала и сочетаниям свойств. Комбинация: нанесение покрытия и электронно-пучковая обработка (ЭПО) системы «покрытие/подложка» в последние 20 лет активно изучается исследователями [1–6]. Например, с целью формирования поверхностных сплавов [1, 2], увеличения адгезии у покрытий с легкоплавкой подложкой и других свойств системы [3, 4], для получения уникальных свойств поверхностного слоя [5].

Целью настоящей работы является анализ структуры и свойств поверхностного слоя системы «нитридное покрытие/силуминовая подложка» после воздействия импульсным электронным пучком субмиллисекундной длительности.

2. Материалы и методы

В качестве покрытия была выбрана модельная система стехиометрического нитрида титана TiN, которая показала высокие значения износостойкости, твердости и адгезионной прочности на силумине [7]. Покрытие толщиной 1 мкм осаждалось на предварительно отполированные силуминовые образцы эвтектического состава вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом на вакуумной ионно-плазменной установке «КВИНТА» [8]. Электронно-пучковая обработка системы «TiN-покрытие/силуминовая подложка» проводилась с помощью электронного пучка субмиллисекундной длительности на установке «СОЛО», созданной на основе источника электронов с плазменным катодом и сеточной стабилизацией границы плазмы [3]. Электронно-пучковая обработка проводилась при варьировании основными параметрами в следующих диапазонах: длительностью импульса в диапазоне 50–200 мкс; плотностью энергии в диапазоне от 5 до 20 Дж/см² и количеством импульсов от 1 до 15.

Детальные структурно-фазовые исследования поперечных шлифов системы «TiN-покрытие/подложка» проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (прибор JEM-2100F, JEOL) на образцах, обработанных при следующих оптимальных режимах: №1: $\tau = 200$ мкс, $N = 15$, $E_S = 15$ Дж/см²; №2: $\tau = 100$ мкс, $N = 5$, $E_S = 15$ Дж/см².

В этих режимах были получены высокая твердость системы (2.0–2.2 ГПа), износостойкость (параметр износа $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ мм³Н⁻¹м⁻¹) и относительно высокая адгезия ($L > 2.5$ Н) системы «TiN-покрытие/силуминовая подложка».

3. Результаты

После ЭПО образца по режиму №1 TiN покрытие остается цельным, Ti и N равномерно распределены по толщине покрытия и отсутствуют в объеме подложки (Рис. 1). По результатам рентгеноструктурного анализа (Рис. 2), TiN сформирован из TiN и Ti₂N. Алюминий располагается равномерно в зоне подложки.

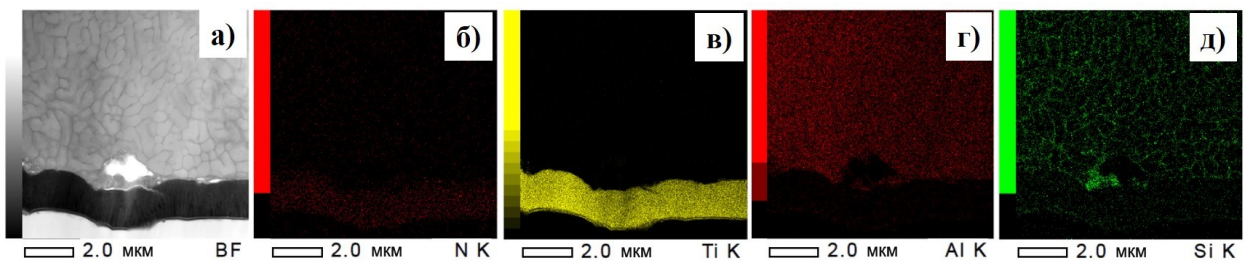
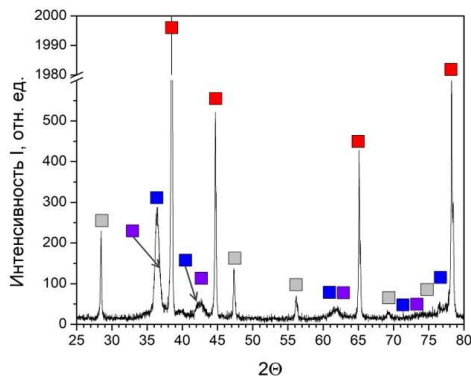


Рис. 1. Результаты микрорентгеноспектрального анализа фольги (режим №1), выполненные методами «картирования»; а – светлорольное изображение; б–д – изображения, полученные в характеристическом рентгеновском излучении атомов N (б), Ti (в), Al (г), Si (д). Воздействие пучка идет от поверхности покрытия, расположенного внизу изображений.



Обозначение	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, вес. %	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	$\Delta d/d$, 10^{-3}
■	TiN (225)	19	$a = 4.2776$	34	3.4
■	Al (225)	68	$a = 4.0512$	76	0.7
■	Ti ₂ N (225)	5	$a = 4.2358$	30	2.8
■	Si (227)	8	$a = 5.4312$	61	0.6

Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа системы «TiN-покрытие/силуминовая подложка».

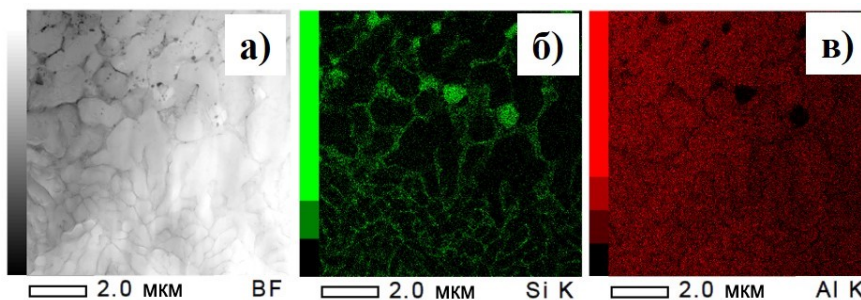


Рис. 3. Результаты микрорентгеноспектрального анализа фольги (режим №1), выполненные методами «картирования»; а – светлорольное изображение; б–в – изображения, полученные в характеристическом рентгеновском излучении атомов Al (б), Si (в) на глубине 20–30 мкм.

Кремний находится преимущественно на границах ячеек на основе Al (Рис. 1а, 1г, 1д; Рис. 3а, 3б, 3в). Из рисунка 3 видно, что на глубине ≈ 25 мкм ячейки становятся значительно крупнее и расположение частиц кремния становится менее равномерным, а их размер увеличивается.

TiN-покрытие имеет столбчатую структуру. Поперечный размер столбиков находится в диапазоне 15–92 нм, средний размер – 40 нм (Рис. 4а, 4в). Столбики состоят из наноразмерных кристаллитов TiN без выделенной ориентации (Рис. 4б). Размер кристаллитов TiN находится в диапазоне 1–19 нм, медианный размер кристаллитов составляет 3.5 нм (Рис. 4в, 4г). Стоит отметить, что ранние исследования TiN-покрытий толщиной ~ 1 мкм без ЭПО показывали аналогичные результаты, столбчатая структура имеет субструктуру нанокристаллического масштаба, кристаллиты стехиометрического нитрида титана состава TiN не имеют выделенной ориентации, а их средний размер составляет ~ 1 –10 нм [9, 10]. После ЭПО покрытия в зависимости от режима могут менять свое структурно-фазовое состояние, например, размер зерен может увеличиваться, покрытие может фрагментироваться, по границам фрагментов впаиваться в подложку или переплавляться в поверхностном слое силумина с подложкой, образуя поверхностный сплав с градиентным содержанием элементов покрытия по глубине [11, 12]. По выявленным параметрам подвергнутых ЭПО покрытий значительных структурных изменений в покрытиях не произошло.

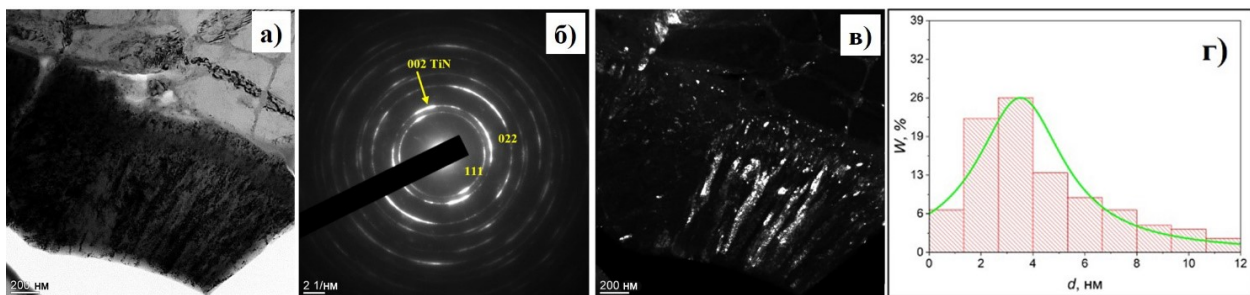


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры TiN-покрытия на силумине после ЭПО (режим №1); а – светлое поле; б – микроэлектроннограмма; в – темное поле, полученное в рефлексе [002]TiN, г – распределение кристаллитов TiN по размерам.

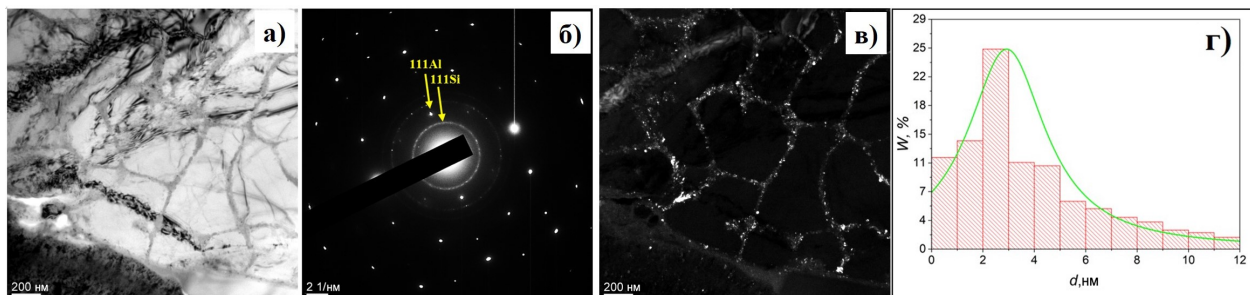


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение структуры силумина в области под TiN-покрытием после ЭПО (режим №1); а – светлое поле; б – микроэлектроннограмма; в – темное поле, полученное в рефлексе [111] Si; г – распределение кристаллитов кремния по размерам.

В исходном состоянии силумин эвтектического состава [12] является структурно неоднородным материалом и сформирован из зерен твердого раствора на основе алюминия. Вдоль границ зерен и в стыках границ зерен алюминия располагаются зерна эвтектики, также присутствуют включения интерметаллидных фаз и кремния. Размер кристаллитов кремния изменяется в пределах от единиц до нескольких десятков микрометров. ЭПО приводит к плавлению поверхностного слоя силумина последующей кристаллизации в условиях

сверхбыстрого охлаждения с образованием структуры ячеистой кристаллизации. Таким образом силумин после ЭПО имеет ячеистую структуру, где ячейки кристаллизации на основе алюминия разделяют прослойки наноструктурированного кремния (Рис.5). Диапазон ячеек кристаллизации алюминия – (161–904) нм, медианный размер ячеек – 296 нм. Кристаллиты кремния имеют размеры (1–20) нм, медианный размер – 2.9 нм.

После ЭПО образца по режиму №2 покрытие остается по данным STEM и ПЭМ, как и в случае режима №1, без видимых разрушений (Рис. 6а, 6б, 6в). Алюминий наблюдается в районе подложки равномерно. Кремний видно преимущественно на границах зерен Al (Рис. 6а, 6г, 6д; Рис. 7а, 7б, 7в). Из Рис. 7 видно, что на глубине от ≈ 17 –20 мкм зерна алюминия становятся значительно крупнее, расположение частиц кремния становится более хаотичным, а их размер растет. После обработки по режиму №2 TiN-покрытие не меняет столбчатой структуры. Поперечный размер столбиков находится в диапазоне 19–66 нм, средний размер – 35 нм (Рис. 8а, 8в). Покрытие имеет субструктуру, столбики состоят из кристаллитов TiN без выделенной ориентации, размер которых находится в диапазоне 1–20 нм, медианный размер кристаллитов составляет 4 нм (Рис. 8в, 8г).

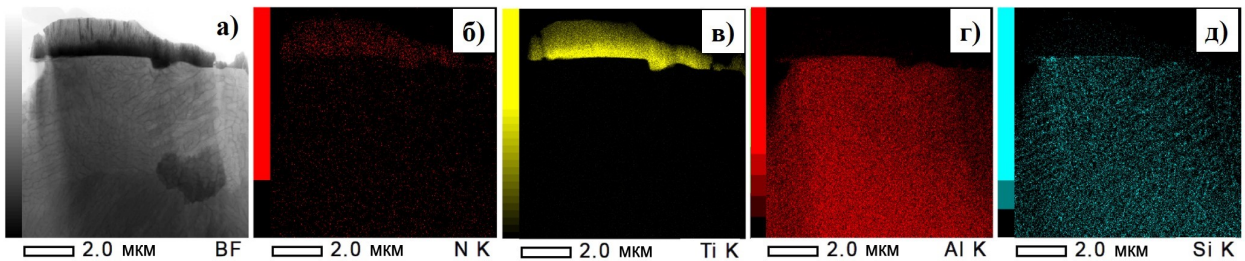


Рис. 6. Результаты микрорентгеноспектрального анализа фольги (режим №2), выполненные методами «картирования»; а – светлопольное изображение; б-д – изображения, полученные в характеристическом рентгеновском излучении атомов N (б), Ti (в), Al (г), Si (д). Воздействие пучка идет от поверхности покрытия, расположенного сверху изображений.

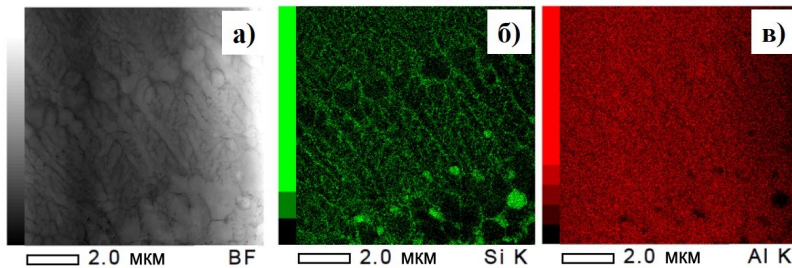


Рис. 7. Результаты микрорентгеноспектрального анализа фольги (режим №2), выполненные методами «картирования»; а – светлопольное изображение; б-в – изображения, полученные в характеристическом рентгеновском излучении атомов Al (б), Si (в) на глубине 10-20 мкм.

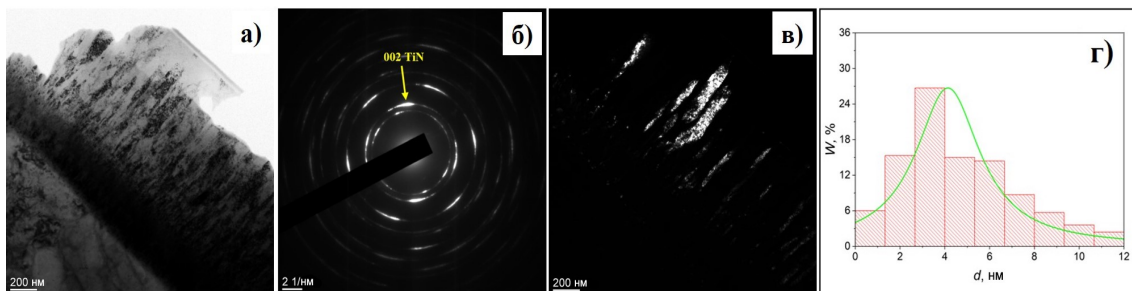


Рис. 8. Электронно-микроскопическое изображение структуры TiN-покрытия на силумине после ЭПО (режим №2); а – светлое поле; б – микроэлектроннограмма; в – темное поле, полученное в рефлексе [002] TiN; г – распределение кристаллитов TiN по размерам.

Верхний слой силумина после ЭПО по режиму №2, кристаллизующийся из расплавленного состояния, имеет ячеистую структуру, ячейки кристаллизации алюминия разделяют прослойки наноструктурированного кремния (Рис. 9). Диапазон ячеек кристаллизации алюминия – (92–363) нм, медианный размер ячеек – 183 нм. Кристаллиты кремния в прослойках между зерен алюминия имеют размеры (1–25) нм, медианный размер – 4 нм (Рис. 9в; Рис. 10а). Кремний также наблюдается и в объеме зерен алюминия в кристаллитах состава SiTi , Si_3N_4 и Si , которые имеют аналогичные размеры (Рис. 9г; Рис. 10б). Так как в исходном состоянии пластинки кремния достигали микронных размеров, можно заключить, что ЭПО приводит к измельчению структуры силумина и глобуляризации кремния. На глубине 10–20 мкм силумин также имеет ячеистую структуру, причем кремний располагается преимущественно вдоль границ ячеек. Т.о. ячейки сформированы твердым раствором кремния в алюминии, а прослойки, их разделяющие, твердым раствором на основе кремния (Рис. 11). Но размер ячеек в этой области становится больше, диапазон размеров составляет (152–734) нм, медианный размер ячеек – 239 нм. Кристаллиты кремния в прослойках между зерен алюминия имеют размеры (1–16) нм, медианный размер – 3.5 нм (Рис. 11в; Рис. 12а). Кристаллиты кремния в объеме зерен алюминия имеют размеры (1–18) нм, медианный размер – 5 нм (Рис. 11г; Рис. 12б).

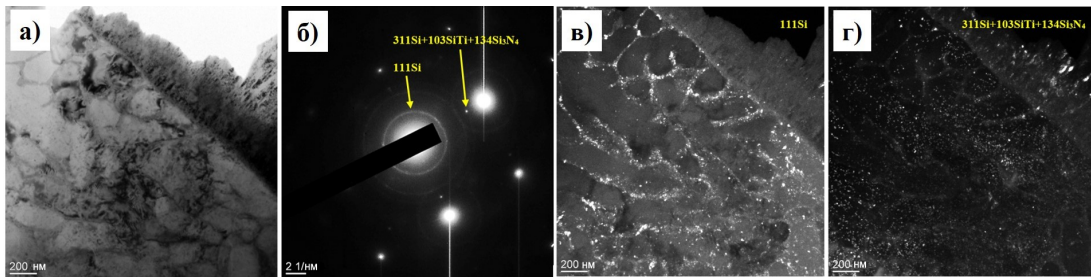


Рис. 9. Электронно-микроскопическое изображение структуры силумина в области под TiN-покрытием после ЭПО (режим №2); а – светлое поле; б – микроэлектронграмма; в–г – темные поля, полученные в рефлексах $[111] \text{Si}$ и $[103]\text{SiTi} + [134]\text{Si}_3\text{N}_4 + [311]\text{Si}$, соответственно.

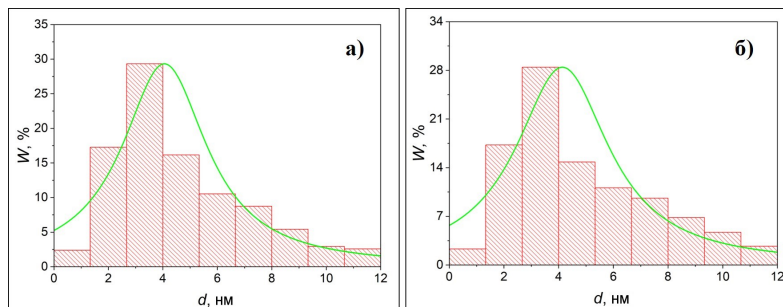


Рис. 10. Распределение кристаллитов кремния по размерам в области под TiN-покрытием после ЭПО (режим №2): а – по границам зерен алюминия, б – в объеме зерен.

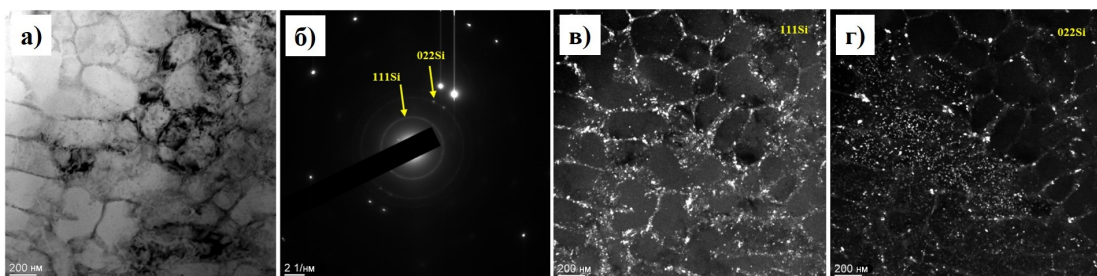


Рис. 11. Электронно-микроскопическое изображение структуры силумина после ЭПО (режим №2) на глубине 10–20 мкм; а – светлое поле; б – микроэлектронграмма; в–г – темные поля, полученные в рефлексах $[111] \text{Si}$ и $[022] \text{Si}$, соответственно.

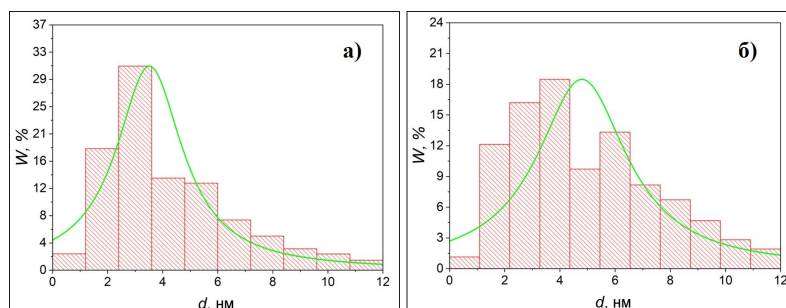


Рис. 12. Распределение кристаллитов кремния по размерам на глубине 10–20 мкм силумина после ЭПО (режим №2): а – по границам зерен алюминия, б – в объеме зерен.

4. Выводы

1. Выявлено, что обработка по оптимальным режимам электронно-пучковой обработки для получения поверхностного слоя системы «TiN-покрытие/силуминовая подложка» ($\tau = 200$ мкс, $N = 15$, $E_s = 15$ Дж/см²; $\tau = 100$ мкс, $N = 5$, $E_s = 15$ Дж/см²; $\tau = 50$ мкс, $N = 5$, $E_s = 5$ Дж/см²) с высокой износостойкостью, адгезией и твердостью не приводит к разрушению TiN-покрытия и проникновению материала подложки в покрытие. Покрытие состоит из наноразмерных (1–20 нм) кристаллитов TiN и Ti₂N, которые объединяются в столбики с субнанометровыми поперечными размерами (15–92 нм). Сформированная система обладает высокими характеристиками: твердость $HV \geq 2.2$ ГПа), параметр износа $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ мм³Н⁻¹м⁻¹ и высокая адгезионная прочность ($L > 2.5$ Н).

2. При относительно низких скоростях нагрева ($< 6 \cdot 10^7$ К/с, режим №1, режим №2) локальный нагрев системы «TiN-покрытие/силуминовая подложка» электронным пучком не приводит по данным ПЭМ-анализа к разрушению покрытия.

3. Установлено, что электронно-пучковая обработка системы «TiN-покрытие/силуминовая подложка» приводит к формированию структуры ячеистой кристаллизации, где ячейки на основе алюминия с размерами в диапазоне 100–900 нм разделены между собой частицами на основе кремния, размеры которых составляют 1–20 нм.

4. Установлено, что более высокоскоростной ввод энергии ($\tau \leq 100$ мкс, $4\text{--}4.5 \cdot 10^7$ К/с) приводит к формированию структуры ячеистой кристаллизации с более диспергированными ячейками (90–360 нм) на основе алюминия и образованию в поверхностном слое силицидов титана и нитридов кремния.

5. Показано, что увеличение количества импульсов ЭПО до 15 приводит к увеличению толщины слоя со структурой ячеистой кристаллизации, где частицы наноразмерного кремния располагаются преимущественно по границам ячеек.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FWRM-2021-0006).

5. Литература

- [1] A.B. Markov, E.V. Yakovlev, V.I. Petrov, Formation of Surface Alloys With a Low-Energy High-Current Electron Beam for Improving High-Voltage Hold-Off of Copper Electrodes, *IEEE Transactions on Plasma Science*, **41**, 2177–2182, 2013, doi:10.1109/TPS.2013.2254501
- [2] A. Markov, A. Solovyov, E. Yakovlev, M. Slobodyan, Prediction of the composition of surface alloys formed via pulsed melting of preliminary deposited coatings, *Materials Chemistry and Physics*, **292**, 126821, 2022, doi:10.1016/j.matchemphys.2022.126821

- [3] O.V. Krycina, A.D. Teresov, P.V. Moskvina, N.N. Koval, Yu.F. Ivanov, Yu.Kh. Akhmedeev, I.V. Lopatin, Variation in the local material temperature during electron beam treatment and its influence on the modified layer properties, *Russian Physics Journal*, **62**(7), 1139–1146, 2019, doi:10.1007/s11182-019-01828-3
- [4] N.N. Cherenda, V.I. Shymanski, V.V. Uglov, V.M. Astashinskii, A.M. Kuz'mitskii, N.N. Koval, Y.F. Ivanov, A.D. Teresov, Formation of zirconium–titanium solid solutions under the action of compression plasma flows and high-current electron beams, *Inorg. Mater. Appl. Res.*, **3**, 365–370, 2012, doi: 10.1134/S2075113312050024
- [5] A. Markov, Melting Thresholds of Materials Irradiated with a Wide Class of Pulsed Electron Beams, *Coatings*, **13**, 1425, 2023, DOI:10.3390/coatings13081425
- [6] Y.F. Ivanov, E.A. Petrikova, O.V. Ivanova, I.A. Ikonnikova, A.D. Teresov, V.V. Shugurov, O.V. Krycina, Structure and properties of a coating (TiCuN)–substrate (A7) system modified with a high-intensity electron beam, *Russ. Phys. J.*, **58**, 373–379, 2015, doi: 10.1007/s11182-015-0509-6
- [7] О.В. Крысина, Е.А. Петрикова, М.Е. Рыгина, Оптимизация режимов предварительной электронно-ионно-плазменной обработки поверхностного слоя силумина до нанесения нитридных покрытий, *Proceedings of 8th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects. Tomsk: TPU Publishing House*, 985–991, 2022, doi:10.56761/EFRE2022.C3-P-948701
- [8] V.V. Shugurov, N.N. Koval, O.V. Krycina, N.A. Prokopenko, QUINTA equipment for ion-plasma modification of materials and products surface and vacuum arc plasma-assisted deposition of coatings, *Journal of Physics: Conference Series*, **1393**, 012131, 2019, doi:10.1088/1742-6596/1393/1/012131
- [9] V.N. Devyatkov, Yu. F. Ivanov, O.V. Krycina, N.N. Koval, E.A. Petrikova, V.V. Shugurov, Equipment and processes of vacuum electron-ion plasma surface engineering, *Vacuum*, **143**, 464–472, 2017, doi: 10.1016/j.vacuum.2017.04.016
- [10] Н.Н. Коваль, Ю.Ф. Иванов, Ю.Х. Ахмадеев, И. В. Лопатин, Е.А. Петрикова, О.В. Крысина, В.В. Шугуров, Структура, фазовый состав и свойства поверхности титана, модифицированного ионно-плазменными методами, *Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 10, 104–107, 2016, doi: 10.7868/S0207352816070118
- [11] Е.А. Петрикова, Ю.Ф. Иванов, А.Д. Тересов, П.В. Москвин, Ю.А. Денисова, Электронно-ионно-плазменное упрочнение поверхностного слоя силумина, *Известия вузов. Физика*, **57**, 3/3, 225–228, 2014.
- [12] Ю.Ф. Иванов, О.В. Крысина, Е.А. Петрикова, А.Д. Тересов, Структура и свойства поверхностного сплава Ti–Cu–Al–Si, синтезированного на силумине плавлением системы пленка (Ti–Cu)/подложка (Al–Si), *Известия вузов. Физика*, **57**, № 10/3, 156–160, 2014.
- [13] Н.А. Белов, С.В. Савченко, А.В. Хван, *Фазовый состав и структура силуминов*. М.: МИСИС, 2008.