

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D072300 – «Техническая физика»

Сакеновой Риммы Ерболаткызы

Процессы диффузии и микросегрегации в наноструктурном покрытии CrN/ZrN/Cr/Zr, имплантированном ионами кремния

Диссертационная работа посвящена экспериментальным и теоретическим исследованиям многослойных наноразмерных нитридных покрытий на основе CrN/ZrN/Cr/Zr до и после имплантации ионов кремния (60 кэВ) дозой $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$. В работе представлены исследования микроструктуры, структурно-фазового состояния, элементного состава, радиационно наведенной микросегрегации, диффузии атомов, результаты теоретических расчетов с помощью методов молекулярной динамики процессов атомных конфигураций. Показано влияние металлических атомов на процесс сегрегации при имплантации ионов Si, а также на процесс формирования микроструктуры и перераспределения атомов и их влияние на износ при трении, коэффициент трения и микротвердость.

Актуальность темы.

В современных устройствах, механизмах и аппаратах для работы в космосе, авиации и ядерных реакторах необходима высокая радиационная стойкость конструкционных материалов к потокам частиц, плазмы и излучения, наряду с высокими эксплуатационными свойствами, такими как износостойкость, коэффициент трения, твердость, коррозионная стойкость и другие. Хорошо известно, что модификация поверхности является одним из наиболее эффективных и экономически устойчивых решений для продления срока службы инструментов и изделий. Этого легко добиться путем нанесения твердых покрытий. Большинство подходов к повышению твердости покрытий основано на эффекте Холла-Петча упрочнения материалов путем модификации размера зерна. Однако твердые покрытия обычно хрупкие, и важно поддерживать соответствующие эластичные свойства и вязкость, чтобы противостоять повреждениям. Многослойная конструкция покрытий может помочь предотвратить распространение трещин через межслойные границы до подложки, что экспериментально подтверждено многими опубликованными работами. В дополнение к обычному чередованию нитридных слоев, многослойный подход может быть реализован через архитектуру Me/MeN, где Me и MeN представляют собой слои металла и нитрида металла соответственно. Периодическое напыление слоев твердой нитридной и мягкой металлических фаз и существенная разница в модулях сдвига позволяют улучшить функциональные свойства покрытий Me/MeN. В частности, в работе было доказано, что сочетание твердых, но хрупких нитридов металлов и жестких, но относительно мягких металлических фаз в многослойной архитектуре улучшает износостойкость каждого составляющего материала в соответствии с моделью Келлера и приводит к высокой адгезии, прочности и отличным характеристикам износостойкости экспериментальных пленок.

Вместе с тем известно, что ионная имплантация является хорошим инструментом модификации поверхности, которая по сравнению с другими методами обработки поверхности отличается рядом преимуществ, таких как, например, стабильность свойств в основном материале, малые размеры шероховатости поверхности, хорошая адгезия и высокая воспроизводимость результатов и другие. Одним из успешных подходов было изготовление пленочных смесей на основе нитридов, которые в однослойной и многослойной форме обеспечивали значительное повышение твердости и пластичности поверхности с покрытием. Растущая потребность в износостойких покрытиях с низким коэффициентом трения, требует определенного структурного процесса, основанного на смазывающих свойствах слабосвязанных наночастиц и фаз. В сочетании с вышеупомянутой концепцией может быть достигнуто значительное увеличение срока службы и производительности деталей. Тем не менее, добавление аморфной фазы резко снижает способность материала выдерживать пластическую деформацию. Следовательно, в настоящее время существует потребность в новых способах создания нанокompозитной архитектуры и самосмазывающейся структуры при сохранении механической стабильности. Одним из таких методов является ионная имплантация, в частности имплантация Si, которая стала популярной в обработке интегральных схем для создания p-переходов вблизи поверхности. Контроль порогового напряжения и хорошая точность глубины имплантации служат выгодным приспособлением к требуемому распределению и концентрации примеси. Недавно в конструкцию гетероструктур была внедрена ионная имплантация, что позволило создавать новые фазы и структуры в нанометровых слоях. Литературные данные о нитридах на основе металлов указывают на их превосходные механические и трибологические свойства и расширяют область применения этих покрытий. Так, покрытия из нитрида хрома активно используются для уменьшения коэффициента трения некоторых видов режущего инструмента. В тоже время, покрытия из нитрида циркония имеют высокую твердость, термическую стабильность, по крайней мере до 600 °C на воздухе. Совокупность этих свойств в многослойном нанокompозитном покрытии предоставляет те необходимые характеристики, которые превосходят отдельно взятые перечисленные покрытия.

Целью диссертационной работы является исследование процессов радиационно-ускоренной диффузии и микросегрегации в многослойном нанокompозитном покрытии CrN/ZrN/Cr/Zr и их связи с микроструктурой, элементным составом и физико-механическими свойствами.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **основные задачи**:

– Разработать способ получения многослойных нитридных покрытий CrN/ZrN/Cr/Zr на основе вакуумно-дугового, ионно-плазменного осаждения.

– Исследовать элементный и фазовый состав покрытий, субструктуру и границы раздела в многослойном наноструктурном покрытии до и после облучения ионами Si с энергией 60 кэВ, дозой 1×10^{17} см⁻².

– Оценить влияние ионной имплантации Si на процессы «ионного перемешивания интерфейсов», перераспределения элементов, формирования профилей и сравнить полученные экспериментальные результаты с расчетами SRIM как смещенных атомов, так и вакансий.

– С помощью метода молекулярной динамики сделать расчеты по оценке влияния микроструктуры и внутренних напряжений на границах раздела (интерфейсах) на процесс микросегрегации и диффузии кремния в результате имплантации и механические характеристики.

– Изучить механические характеристики, износостойкость, коэффициент трения, твердость наноструктурных многослойных покрытий до и после имплантации.

Объект исследования – процессы формирования микроструктуры, состава и свойств покрытий на основе CrN/ZrN/Cr/Zr в результате имплантации ионов Si (60 кэВ).

Предмет исследования – фазовый состав, элементный состав, микросегрегация, диффузия, стехиометрия, термодинамические и механические свойства покрытий CrN/ZrN/Cr/Zr до и после имплантации ионов Si дозой $1 \times 10^{17} \text{ см}^{-2}$, с энергией 60 кэВ.

Методы исследования.

Согласно поставленным задачам использовали такие методы анализа: растровая электронная микроскопия (SEM); рентгеновский микроанализ с дисперсией по энергии (EDS); Резерфордское обратное рассеяние ионов (RBS); рентгено-структурный анализ (XRD); просвечивающая электронная микроскопия с дифракцией электронов (TEM); сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия (STEM); просвечивающая электронная микроскопия с высоким разрешением (HRTEM); вторичная ионная масс-спектрометрия (SIMS); методы молекулярной динамики; измерения нанотвердости, микротвердости и тестов на износ и трение. Компьютерное моделирование многослойных покрытий SRIM-2008.

Научная новизна работы:

– Впервые разработан способ получения многослойных нитридных покрытий CrN/ZrN/Cr/Zr на основе вакуумно-дугового, ионно-плазменного осаждения.

– Впервые обнаружены особенности распределения ионов Si в многослойном наноструктурном покрытии при ионной имплантации с максимумом концентрации 10 ат.% и минимумом 6 ат.% при глубине пробега ионов $\approx 150 \text{ нм}$.

– В результате процессов атомных столкновений при имплантации ионов Si в многослойном покрытии происходит увеличение толщины слоя ZrN («размытие») с (25÷26) нм до 36 нм и конкурирующих процессов диффузии и микросегрегации на границах интерфейсов в первых трех слоях покрытия CrN/ZrN/CrN формируется двухгорбая форма распределения кремния.

– Показано, что в результате имплантации ионов Si в первые три слоя многослойного покрытия и формирования в них силиконитридов небольших

размеров ближе к границам раздела происходит уменьшение коэффициента трения с 0,40 до 0,18.

Основные положения, выносимые на защиту:

1 Результаты исследования микроструктуры и элементного состава многослойных покрытий с наноразмерной толщиной слоев на основе CrN/ZrN/Cr/Zr композиций, полученных с использованием разработанного способа.

2 Закономерности формирования обогащенных Si с двухгорбовой формой распределения по глубине первых 3-х слоев CrN/ZrN/CrN многослойных наноструктурных покрытий, где вблизи границ раздела наблюдается максимум концентрации кремния (10 ат.%), а в середине слоя CrN всего 6 ат.%.

3 В результате имплантации ионов Si с энергией 60 кэВ, дозой 1×10^{17} см⁻² коэффициент трения уменьшается с 0,4 до 0,18 за счет формирования CrSi и SiN_x и использования этих частиц в качестве «смазки» в процессе трения.

Научная и практическая значимость.

Диссертационная работа посвящена фундаментальным проблемам технической физики и материаловедения, а именно исследованиям проблемы взаимодействия ионов с многослойной структурой, микросегрегации кремния на границах раздела вблизи слоев нитрида хрома, а также конкуренции двух процессов сегрегации и диффузии атомов кремния, изменения микроструктуры и соответственно изменения механических характеристик многослойных наноструктурных покрытий. Получен патент №34722 на изобретение «Способ вакуумно-дугового ионно-плазменного осаждения твердого покрытия», РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности» МО РК, бюллетень от 20.11.2020. Получены акт о внедрении в учебный процесс и акт внедрения без экономического эффекта результатов диссертационной работы в производство для использования в перспективных проектах ТОО «Машзавод».

Связь работы с научно-исследовательскими проектами.

Диссертационная работа выполнена в НАО «ВКТУ им. Д.Серикбаева», НАО «ВКУ им. С.Аманжолова» и Сумском государственном университете в рамках реализации следующих госбюджетных проектов грантового финансирования:

1) по теме «Исследования и разработка инновационных технологий получения износостойких материалов для изделий машиностроения», гос.рег. №0118РК00989, финансируемый Комитетом науки МОН РК по Договору №197 от 16.03.2018 г.;

2) по теме: «Многокомпонентные и многослойные покрытия нанометрового масштаба с изменяющейся архитектурой для защиты от трения и износа», гос.рег. №АР05130362, финансируемый Комитетом науки МОН РК по Договору №104 от 5 марта 2018 г.

Личный вклад автора включает:

Автор выполнил анализ литературных данных по теме исследования, провел основную часть экспериментов, осуществил обработку и анализ полученных экспериментальных данных, участвовал в написании публикаций, обсуждении результатов на конференциях и выставках. Вместе с научными консультантами были определены цели и задачи исследования. Оказана

помощь в проведении и интерпретации исследований по результатам рентгеновского микроанализа с дисперсией по энергии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и в проведении работ по измерению нано и микротвердости покрытий.

Степень обоснованности и достоверности результатов, полученных в работе, обеспечивается: использованием современных методов анализа SEM, HRTEM, STEM, RBS и облучение ионами, SIMS, TEM, XRD, EDS и уникального оборудования сильноточного имплантера с отрицательно заряженными ионами, проведением исследований в ведущих научных центрах Казахстана и Украины, а также подтверждением некоторых фрагментов литературными данными, полученными в зарубежных лабораториях. Кроме того, использовались расчеты с использованием метода молекулярной динамики и их применение для трактовки результатов. Результаты исследований прошли публичную апробацию: опубликованы в научных журналах, доложены и представлены автором на республиканских и международных конференциях.

Апробация результатов работы.

1. 7th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP 2017), Odessa, Ukraine, 2017;

2. 8th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP-2018), Zatoka, Ukraine, 2018;

3. Международная Научно-практическая Конференция «Увалиевские чтения-2018»: «Тенденции развития современной науки и образования», ВКГУ им. С.Аманжолова, г. Усть-Каменогорск, 2018;

4. VI Международная научно-техническая конференция студентов, магистрантов и молодых ученых, ВКТУ им. Д.Серикбаева, г. Усть-Каменогорск, 2020;

5. Международная научно-практическая online конференция «Энерго- и ресурсосберегающие технологии: опыты и перспективы», КГУ им. Коркыт Ата, Кызылорда, 2020;

6. Advanced materials manufacturing and research: new technologies and techniques (AMM&R2021) international conference to be hosted virtually by D.Serikbayev East Kazakhstan technical university, 2021.

Основные результаты также докладывались и обсуждались на научных семинарах кафедры физики, объединенных научных семинарах факультета базовой инженерной подготовки НАО «ВКТУ им. Д.Серикбаева» и на заседании кафедры «Нанoeлектроника» Сумского Государственного Университета, г. Сумы, Украина (май, 2018 г.).

Публикации. Всего по теме диссертации опубликованы 14 печатных работ в соавторстве, 6 из которых изданы в научных журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки МОН РК, а также 2 статьи опубликованы в зарубежных научных журналах входящих в международные информационные ресурсы Web of Science Core Collection и Scopus, журналы имеют квартили – Q2 и Q1, импакт факторы – 4.65 и 8,758, 6

статей в сборниках материалов международных конференций, в том числе 2 статьи в материалах зарубежных конференций и 1 патент на изобретение.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, четырех разделов, заключения и списка использованных источников. Она изложена на 129 страницах, содержит 48 рисунка, 8 таблиц и список использованных источников из 165 наименований.